

**Ein Beitrag zu Bor-Stickstoff-Verbindungen  
mit sterisch anspruchsvollen Substituenten**

Anne-Rose Rotsch

Disbui. München

1987







**Ein Beitrag zu Bor-Stickstoff-Verbindungen  
mit sterisch anspruchsvollen Substituenten**

Dissertation  
der  
Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der  
Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Anne-Rose Rotsch  
aus  
München

München 1987



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 2.12.1987



Ein schöner Rückzug ist  
ebensoviel wert, wie ein  
kühner Angriff.

(Gracian)



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1983 bis Oktober 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine persönliche Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet.



An dieser Stelle möchte ich allen danken, die auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Frau A. Wietelmann und Herrn P. Kölle für die Einführung in die Aufnahmetechnik der NMR-Spektroskopie am Bruker WP 200;

Frau H. Prigge, Frau U. Stara, Frau Jontczak und Frau E. Eichin für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren;

Frau D. Ewald für die Aufnahme vieler Massenspektren; sowie Frau G. Hanatschek, Frau M. Schöninger und Frau E. Kieseewetter für die Aufnahme der IR-Spektren;

Frau Moser und Herrn Schönauer für die Durchführung der Elementaranalysen;

Herrn Lenke und Herrn Klinge für die Erledigung glastechnischer Arbeiten;

Herrn W. Reinhardt für die Bereitstellung des Rechenprogramms MASSE, des Textverarbeitungsprogramms MS-WORD, sowie der notwendigen Hardware;

und ganz besonders allen Kollegen aus diesem Arbeitskreis , sowie aus den Arbeitskreisen Prof. Weiß und Prof. Wiberg, die mich durch ihre fachliche und kameradschaftliche Hilfsbereitschaft unterstützt haben.





# INHALTSVERZEICHNIS

|                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG ..... | 1 |
|---------------------------------------|---|

## BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

### A AMINOBORANE

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. — Einleitung - allgemeine Darstellungsmethoden<br>für (Amino)diorganylborane.....          | 3  |
| 2. (Amino)dialkylborane.....                                                                  | 5  |
| 2.1. Darstellung von (Amino)dialkylboranen mit<br>sterisch anspruchsvollen Resten am Bor..... | 5  |
| 2.1.1. Darstellung der Amino-diisopropylborane.....                                           | 7  |
| 2.1.2. Darstellung der Amino-di-tert-butylborane.....                                         | 8  |
| 2.2. NMR-spektroskopische Untersuchungen.....                                                 | 10 |
| 2.2.1. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren.....                                                     | 12 |
| 2.2.2. $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren.....                                                     | 17 |
| 2.2.3. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.....                                                     | 26 |
| 2.2.4. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.....                                                        | 32 |
| 2.3. Infrarotspektren.....                                                                    | 46 |
| 2.4. Massenspektren.....                                                                      | 43 |
| 3. (Amino)diarylborane.....                                                                   | 46 |
| 3.1. 9-Methylamino-9-borafluoren.....                                                         | 49 |
| 3.2. 9-Amino-9-borafluoren.....                                                               | 52 |

## B N-METALLIERTE AMINOBORANE

|        |                                                                              |    |
|--------|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | N-Lithiierte Aminoborane.....                                                | 56 |
| 1.1.   | Darstellung der N-Lithioaminoborane.....                                     | 57 |
| 1.1.1. | N-Lithioaminodiisopropylborane.....                                          | 58 |
| 1.1.2. | N-Lithioaminodi-tert-butylborane.....                                        | 60 |
| 1.2.   | NMR-Spektren.....                                                            | 62 |
| 1.2.1. | $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren.....                                           | 62 |
| 1.2.2. | $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.....                                              | 64 |
| 1.2.3. | $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.....                                           | 67 |
| 1.2.4. | $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren.....                                             | 70 |
| 1.3.   | Infrarotspektren.....                                                        | 71 |
| 1.4.   | Massenspektren.....                                                          | 73 |
| 1.5.   | Resume zur Lithiierung von Monoaminoboranen.....                             | 75 |
| 2.     | Umsetzungen mit Zirkonverbindungen.....                                      | 77 |
|        | Umsetzung mit $^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$ .....                             | 77 |
|        | Umsetzung mit $^t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$ .....                             | 78 |
|        | Umsetzung mit $^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$ .....                              | 79 |
|        | Umsetzung mit $^1\text{Pr}_2\text{BNHLi}$ und $\text{C}^*\text{BNHLi}$ ..... | 80 |
| 2.2.   | NMR-Spektren.....                                                            | 80 |
| 2.2.1. | $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren.....                                           | 80 |
| 2.2.2. | $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.....                                              | 81 |
| 2.2.3. | $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.....                                           | 84 |
| 2.3.   | Infrarotspektren.....                                                        | 85 |
| 2.4.   | Massenspektren.....                                                          | 86 |
| 3.     | Umsetzungen mit Titanverbindungen.....                                       | 88 |
| 3.1.   | Umsetzung mit $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .....                               | 88 |
| 3.2.   | Umsetzung mit $\text{TiCl}_4$ .....                                          | 89 |

|      |                                                                      |    |
|------|----------------------------------------------------------------------|----|
| 4.   | Umsetzung mit Bis(triphenylphosphan)platin-<br>dichlorid.....        | 90 |
| 5.   | Umsetzung mit Kupfer(I)chlorid.....                                  | 90 |
| 6.   | Umsetzung mit Quecksilber(II)chlorid.....                            | 91 |
| 7.   | Umsetzung mit einer Siliciumverbindung.....                          | 92 |
| 7.1. | Umsetzung von $^i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$ mit $\text{SiCl}_4$ .....  | 92 |
| 7.2. | Umsetzung von $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$ mit $\text{SiCl}_4$ ..... | 93 |
| 7.3. | Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$ mit $\text{SiCl}_4$ .....  | 94 |

## C DIBORYLAMINE

|        |                                                                                                   |     |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.     | Einleitung.....                                                                                   | 95  |
| 2.     | Darstellung der Diborylamine mit nichtfunktio-<br>nellen Resten.....                              | 95  |
| 2.1.   | Darstellung von Diborylaminen durch Reaktion<br>von N-Lithioaminoboranen mit Diorganylborverb.... | 97  |
| 2.2.1. | Darstellung von Diborylaminen mit $^i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$ .....                               | 99  |
| 2.2.2. | Darstellung von Diborylaminen mit $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$ ....                               | 100 |
| 2.2.3. | Darstellung von Diborylaminen mit $^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$ ....                                | 101 |
| 2.2.4. | Darstellung von Diborylaminen mit $^t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$ ....                               | 102 |
| 2.2.5. | Darstellung von Diborylaminen mit $\text{C}\text{BNHLi}$ .....                                    | 104 |
| 2.2.6. | Darstellung von Diborylaminen mit $\text{C}\text{BNMeLi}$ .....                                   | 105 |
| 2.2.7. | Darstellung von Diborylaminen mit $^i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{Li}$ ....                        | 106 |
| 2.2.8. | Darstellung von Diborylaminen mit $^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{Li}$ ....                        | 107 |
| 2.2.   | Zur Stabilität der Diborylamine.....                                                              | 107 |
| 2.2.1. | Umsetzungen von $\text{R}_2\text{BNR}'\text{Li}$ mit $\text{Me}_2\text{BBr}$ .....                | 108 |
| 2.2.2. | Umsetzungen von $\text{R}_2\text{BNR}'\text{Li}$ mit anderen Diorga-<br>nylboranen.....           | 110 |

|        |                                                                                                         |     |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2.3. | Zur Bildung von Nebenprodukten.....                                                                     | 112 |
| 2.2.4. | Sterische Belastbarkeit von Diborylaminen.....                                                          | 114 |
| 2.2.5. | Wahl des Reaktionsweges.....                                                                            | 114 |
| 2.3.   | Darstellung von Diborylaminen durch Silazan-<br>spaltung.....                                           | 116 |
| 2.3.1. | Darstellung von Bis(9-borafluoren-9-yl)amin<br>und von Bis(9-borafluoren-9-yl)methylamin.....           | 116 |
| 2.4.   | Besonderheiten der Diborylamine Bfl-N(H)-Bfl<br>und Bfl-N(Me)-Bfl.....                                  | 117 |
| 3.     | Zur Struktur der Diborylamine.....                                                                      | 121 |
| 3.1.   | NMR-spektroskopische Betrachtungen.....                                                                 | 128 |
| 3.1.1. | $^{11}\text{B}$ - und $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren.....                                                | 129 |
|        | $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$ .....                                                     | 130 |
|        | $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$ .....                                                    | 132 |
|        | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$ .....                                                     | 134 |
|        | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$ .....                                                    | 136 |
|        | $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{BET}_2$ und $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R})\text{BET}_2$ ..... | 137 |
|        | Symmetrische Diborylamine.....                                                                          | 140 |
| 3.1.2. | $^{13}\text{C}$ - und $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.....                                                   | 141 |
|        | $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$ und $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$ .....  | 142 |
|        | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$ und $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$ .....  | 146 |
|        | $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{BET}_2$ und $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R})\text{BET}_2$ ..... | 148 |
| 3.2.   | Infrarotspektren.....                                                                                   | 151 |
| 3.3.   | Massenspektren.....                                                                                     | 154 |

## D TERT-BUTYL(TERT-BUTYLIMINO)BORAN

|      |                                                                        |     |
|------|------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.   | Einleitung.....                                                        | 164 |
| 2.1. | $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB}(\text{Cl})t\text{Bu}$ ..... | 165 |
| 2.2. | $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB}(\text{F})t\text{Bu}$ .....  | 166 |
| 3.   | Darstellung von Borimiden durch Reaktion in<br>Lösung.....             | 170 |
| 3.1. | Über (tert-Butylamino)tert-butylfluoroboran.....                       | 170 |
| 3.2. | Über (tert-Butylamino)difluoroboran.....                               | 171 |

## EXPERIMENTELLER TEIL

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| Versuche zu Kapitel A..... | 175 |
| Versuche zu Kapitel B..... | 187 |
| Versuche zu Kapitel C..... | 208 |
| Versuche zu Kapitel D..... | 234 |
| Literaturverzeichnis.....  | 240 |

## Verwendete Abkürzungen:

|                 |                                                                                                                    |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Me              | Methyl                                                                                                             |
| Et              | Ethyl                                                                                                              |
| <sup>i</sup> Pr | iso-Propyl                                                                                                         |
| <sup>t</sup> Bu | tert-Butyl                                                                                                         |
| Ph              | Phenyl                                                                                                             |
| Mes             | Mesityl                                                                                                            |
| 9-BBN           | 9-Borybicyclo[3.3.1.]nonan-9-yl;  |
| Bfl             | 9-Borafluoren-9-yl                                                                                                 |
| R               | Alkyl, Aryl                                                                                                        |
| RT              | Raumtemperatur                                                                                                     |
| HV              | Hochvakuum ( $10^{-3}$ Torr)                                                                                       |
| ÖV              | Ölpumpenvakuum ( $10^{-1}$ - $10^{-2}$ Torr)                                                                       |
| IR              | Infrarot                                                                                                           |
| MS              | Massenspektrometer                                                                                                 |
| (d)             | Dublett                                                                                                            |
| (t)             | Triplett                                                                                                           |
| (q)             | Quartett                                                                                                           |
| (qi)            | Quintett                                                                                                           |
| (sp)            | Septett                                                                                                            |

## Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit wird von dem übergeordneten Thema **Diborylamine**  $R_2BN(R')BR''_2$  mit nichtfunktionellen Resten (Abschnitt C) beherrscht.

Als Grundlage dazu wurden neue Ausgangsverbindungen der Verbindungsklassen Aminoborane (Abschnitt A) und N-Lithioaminoborane (Abschnitt B) dargestellt und charakterisiert.

Abschnitt B wurde im Verlauf der Arbeit um das Thema N-Metallierte Aminoborane  $R_2BNRMX_n$  mit verschiedenen Metallen  $M \neq Li$  erweitert.

Im Abschnitt D wurden neue bzw. günstigere Wege zur Darstellung des Borimids  ${}^tBuBN{}^tBu$ , einer weiteren Ausgangsverbindung für Diborylamine, gesucht.

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt:

## A AMINOBORANE

Dieser Abschnitt gliedert sich in den Bereich der alkylsubstituierten Aminoborane  $R_2BNRH$  mit  $R = {}^iPr, {}^tBu$  (mit dreifach koordiniertem Bor) und den der Aminoborane basierend auf 9-Borfluoren mit vierfach koordiniertem Bor.

### 1. Monoaminoborane $R_2BNRH$ mit $R = {}^iPr, {}^tBu$

Zur Darstellung dieser Verbindungen kristallisierten sich im Verlauf der Arbeit die Transaminierung und das Umsetzen von Diorganoborchloriden mit Aminen als günstigste Synthesewege heraus:



Für Aminoborane mit  $R = {}^tBu$  ist generell Weg II günstiger, da  ${}^tBu_2BCl_2$  erst über  ${}^tBu_2BNMe_2$  dargestellt werden muß. Ist dagegen  $R = {}^iPr$ , so ist im allgemeinen Weg I besser geeignet (Ausnahme  $R' = H, Me$ ).

Die Ausbeuten liegen in beiden Verfahren bei 60 bis 90 % d.Th.

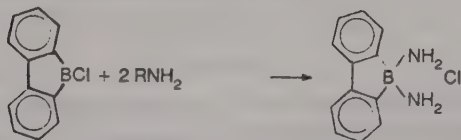
Charakteristisch für diese Verbindungen ist der Doppelbindungscharakter der BN-Bindung, der sich vornehmlich in einer Hochfeldverschiebung in der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie äußert. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $\text{R}_2\text{BNRH}$  unterscheiden sich untereinander nur geringfügig ( $\delta^{11}\text{B} = 47,0 \pm 1,0$  ppm). Weiterhin wird für unsymmetrische Aminoborane in der  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie eine Aufspaltung der Signale, die den beiden Bor-ständigen Resten zugrunde liegen, in zwei Sätze beobachtet.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen bestätigen eine stabile BN-Bindung. Grundsätzlich werden Molekülpeaks gefunden; es treten bevorzugt BC-Spaltungen und CC-Spaltungen an Bor-ständigen Resten auf.

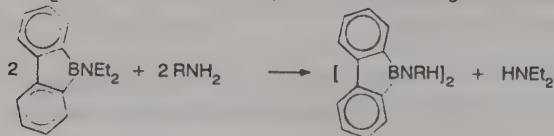
## 2. 9-Borafluorenverbindungen

In Aminoboranverbindungen mit 9-Borafluoren bevorzugt Bor eine vierfach-Koordination.

Die direkte Darstellung über Syntheseweg I ist nicht möglich, da keine Abspaltung eines Ammoniumchlorids auftritt:



Durch sorgfältiges Sublimieren läßt sich obige Verbindung in das dimere Aminoboran [9-B(NRH) $_2$ ] $_2$  überführen. Einfacher ist jedoch die Darstellung durch Transaminierung:



## B N-METALLIERTE AMINOBORANE

### 1. N-Lithiierte Aminoborane

N-Lithiierte Aminoborane bilden die Grundlage zur Darstellung von N-funktionellen Aminoborane bzw. von Diborylaminen. Die Lithiierung erfolgte durch Umsetzen von Aminoborane mit tert-Butyllithium in heißem Hexan (50-70 °C).



R = <sup>i</sup>Pr mit R' = H, Me, Et, <sup>i</sup>Pr, Ph

R = <sup>t</sup>Bu mit R' = H, Me, Et, Ph

Mit Ausnahme von R = Et konnten alle N-Lithioaminoborane als amorpher Feststoff isoliert werden.

Die Löslichkeit dieser Amide steigt in unpolaren Lösungsmitteln mit zunehmender Größe von R' und abnehmender Größe von R (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>BNHLi ist in Hexan nahezu unlöslich, <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>BN<sup>i</sup>PrLi dagegen sehr gut).

Die Lithiierbarkeit der Aminoborane unterliegt sterisch bedingten Grenzen; so lassen sich <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>BN<sup>t</sup>BuH und <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>BN<sup>i</sup>PrH nicht mehr lithiieren.

Die <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebungen unterscheiden sich von denen der entsprechenden Aminoborane nur geringfügig. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stellt man gegenüber den Aminoborane leichte Tieffeldverschiebungen besonders am α-C (in Bezug auf B) fest. Die beste Unterscheidungsmöglichkeit der N-Lithioaminoborane zu den entsprechenden Aminoborane bietet jedoch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie:

Die Signale der B-ständigen Reste R sind bis zu 2 ppm, die der N-ständigen Reste R' bis zu 5 ppm (für α-C) bzw. bis zu 3 ppm (für β-C) zu tiefem Feld verschoben.

Die massenspektroskopischen Ergebnisse ähneln denen der Aminoborane. Statt der wahren Molekülpeaks findet man die Pseudomolekülpeaks M = R<sub>2</sub>BNRH, also die der zugehörigen Aminoborane.

## 2. Chloro-bis(cyclopentadienyl)-N-Zirkonoaminoborane

Diese Verbindungen wurden durch Transmetallierungen aus den N-Lithioaminoboranen mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  dargestellt:



Dabei ist das Verhalten der einzelnen N-Lithioaminoborane recht unterschiedlich. Während  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  nebenproduktfrei abreagiert, entstehen bei  $^i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  und  $\text{BNHLi}$  neben der mutmaßlichen Zirkonverbindung die entsprechenden Aminoborane  $\text{R}_2\text{BNH}_2$  und Diborylamine  $(\text{R}_2\text{B})_2\text{NH}$ .

Im Gegensatz zu den N-Lithioaminoboranen sind die Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum gegenüber denen der Aminoborane deutlich zu tiefem Feld verschoben (um 3 bis 18 ppm).

Ebenso tritt in der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie für die beiden B-ständigen Reste R keine Aufspaltung in zwei Sätze auf.

Das Massenspektrum wird von nur wenigen Bruchstücken geprägt, die durch Zirkon (20 Isotope) ein charakteristisches Isotopenmuster erhalten. Man findet jedoch keine Molekülpeaks; die höchsten Signale werden durch die Bruchstücke M-R repräsentiert.

## 3.4. Transmetallierungsversuche mit Titan- und Platinverbindungen

Im Gegensatz zu  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  läßt sich  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  mit  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (sowie  $\text{TiCl}_4$ ) und  $(\text{PPh}_3)\text{PtCl}_2$  nicht transmetallieren. In beiden Fällen erhält man zunächst das Aminoboran  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$  und eine Verbindung mit vierfach koordiniertem Bor, die jedoch bei Isolierungsversuchen weiter zerfällt. Ein mehrfacher Farbwechsel deutet dabei auf Redoxreaktionen hin.

## 5.6. Transmetallierungen mit Kupfer- und Quecksilberchloriden

$^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  reagiert sowohl mit  $\text{CuCl}$  als auch mit  $\text{HgCl}_2$  (2 Äquivalente) sauber ab; jedoch sind die Produkte äußerst lichtempfindlich. So konnte  $(^i\text{Pr}_2\text{BNMe})_2\text{Hg}$  nicht rein isoliert werden.



## 7. Transmetallierungsreaktionen mit Siliciumtetrachlorid

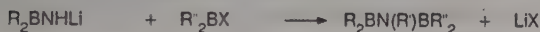
Auch die Transmetallierungen von N-Lithioaminoboranen mit  $\text{SiCl}_4$  verliefen nicht eindeutig. Als Nebenprodukt wurde jeweils das zugehörige Aminoboran gebildet.



## C DIBORYLAMINE

Bei der Darstellung und Charakterisierung der Diborylamine  $R_2BN(R)BR''_2$  wurde das Hauptaugenmerk auf die Verbindungen mit den sterisch anspruchsvollen Resten  $R = {}^iPr, {}^tBu$  gelegt.

Die Darstellung der Diborylamine erfolgte überwiegend aus N-Lithioaminoboranen:



mit  ${}^iPr_2BNR'Li$ , wobei  $R' = H, Me, Et, iPr, Ph$

mit  ${}^tBu_2BNR'Li$ , wobei  $R' = H, Me, Et$

mit  $\nabla BNRLi$ , wobei  $R' = H, Me$

und  $R''_2BX$ , wobei  $R'' = Me, Et, iPr, Ph$

bzw.  $BR''_2 = B\text{-}iPr, 9\text{-}Bfl$

$X = Cl, Br, OMe$

Die symmetrischen Verbindungen mit 9-Borafluorengruppen wurden dagegen durch Silazanspaltung erhalten.



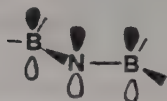
mit  $R = 9\text{-}Bfl$  und  $R' = H, Me$

Dabei laufen nicht alle Reaktionen gleich gut ab. So wurden bei den Umsetzungen von N-Lithioaminoboranen mit  $Me_2BBr$  viele Nebenprodukte gebildet. Ebenso zeigten sich die Verbindungen  $\nabla BNRLi$  als weniger geeignet.

Während die ausschließlich alkylsubstituierten Diborylamine flüssig anfallen, sind die Verbindungen mit aromatischen Resten fest. So konnten z.B.  ${}^tBu_2BN(Me)Bfl$  Kristalle erhalten werden, die eine Röntgenstrukturanalyse erlaubten.

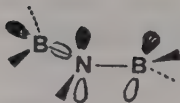
### Zur Struktur der Diborylamine:

In den Diborylaminen liegt sowohl Bor als auch Stickstoff  $sp^2$ -hybridisiert vor. Durch die potentielle Überlappung der  $p_z$ -Orbitale von Bor und Stickstoff können sich verschiedene Konformationen ergeben, die durch drei Typen repräsentiert werden:



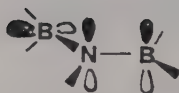
Im Konformationstyp A liegt ein planares  $C_2BNBC_2$ -Gerüst vor, so daß eine optimale Überlappung der  $p_z$ -Orbitale von B und N gewährleistet ist.

Z.B.  $Mes_2BN(H)BMes_2$  (die Mesitylgruppen drehen sich aus der  $C_2BNBC_2$ -Ebene heraus, um eine "Kollision" zu vermeiden)



Im Konformationstyp B verdrillen sich beide Borylgruppen um die jeweilige BN-Bindung. Die verminderte Überlappung der  $p_z$ -Orbitale von B und N äußert sich in der  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie durch eine Tieffeldverschiebung.

Z.B.  $Ph_2BN(Me)BPh_2$



Im Konformationstyp C verdrillt sich nur eine Borylgruppe um ihre BN-Bindung (idealerweise  $90^\circ$  zur  $NBC_2$ -Ebene). Dadurch kann das  $p_z$ -Orbital eines Bors überhaupt nicht mit dem des Stickstoffs überlappen, das des zweiten Bors dafür optimal.

Z.B.  $^tBu_2BN(Me)BfI$  (die Kristallstrukturanalyse bestätigt durch eine lange ( $1,482 \text{ \AA}$ ) und eine kurze ( $1,392 \text{ \AA}$ ) BN-Bindung die Vorstellung von einer "BN-Einfachbindung" und einer "BN-Doppelbindung").

Welchem Konformationstyp ein Diborylamin angehört, wird von sterischen Faktoren bestimmt. Bei kleineren Resten insbesondere am Stickstoff wird Typ B bevorzugt ( $^iPr_2BN(H)BR_2$  sowie teilweise  $^iPr_2BN(Me)BR_2$  und  $^tBu_2BN(H)BR_2$ ). Sind die Reste größer, verlangen die  $^{11}B$ -NMR-Verschiebungen eine Zuordnung zum Typ C ( $^tBu_2BN(Me)BR_2$  sowie  $^iPr_2BN(Me)BR_2$  und  $^tBu_2BN(H)BR_2$ ).

Für symmetrische Diborylamine  $R_2BN(R)BR_2$  gelten diese Gesetze allerdings nicht. Hier findet man grundsätzlich nur ein Signal im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum (bis zu 65 ppm), das auf eine sehr geringe  $\pi$ -Wechselwirkung hinweist.

Alle Diborylamine sind relativ labil. Im Massenspektrum findet man bei den ausschließlich alkylsubstituierten Verbindungen grundsätzlich keine Molekülpeaks. Die größten Fragmente werden je nach sterischer Belastung von M-Me, M-Et, M-<sup>i</sup>Pr oder M-<sup>t</sup>Bu gebildet. Danach erfolgt der Abbau meist in Einheiten von 14 m/e, indem die Alkylreste schrittweise abgebaut werden.

Cyclische Verbindungen wie ( $\Delta$ B)<sub>2</sub>NR oder (Bfl)<sub>2</sub>NR sind dagegen stabiler. Sie zeigen nur eine geringe Fragmentierung. Molekülpeaks treten in deutlicher Intensität auf.

## D TERT-BUTYL(TERT-BUTYLIMINO)BORAN

Das Borimid <sup>t</sup>BuBN<sup>t</sup>Bu wurde von P. Paetzold ursprünglich durch Gasphasenthermolyse aus <sup>t</sup>Bu(Me<sub>3</sub>Si)NB(Cl)<sup>t</sup>Bu dargestellt. Im <sup>t</sup>Bu(Me<sub>3</sub>Si)NB(F)<sup>t</sup>Bu wurde hier eine günstigere und weniger aufwendig darzustellende Ausgangsverbindung gefunden. Darüberhinaus wurde für die Vorstufe <sup>t</sup>Bu(Me<sub>3</sub>Si)NBF<sub>2</sub> ein neuer Syntheseweg ohne Nebenproduktbildung und wesentlich besserer Ausbeute gefunden:



Versuche, <sup>t</sup>BuBN<sup>t</sup>Bu in Lösung darzustellen, scheiterten dagegen bereits bei der Darstellung potentieller Vorstufen.



## EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Bereits zu Beginn der "Chemie des Bors" spielte die BN-Bindung eine bedeutende Rolle <sup>(1)</sup>. Sie zeichnet sich insbesondere durch ihre große Variationsbreite aus, indem Bor als Element der 3. Hauptgruppe vier Valenzorbitale und drei Außenelektronen besitzt, und so zur Hybridisierung zu  $sp^2$ -Orbitalen befähigt ist.

Entsprechend standen zunächst Verbindungen mit drei- und vierfach koordiniertem Bor im Vordergrund, bis Ende der siebziger Jahre relativ stabile BN-Verbindungen mit zweifach koordiniertem Bor synthetisiert wurden <sup>(2)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit sollten BN-Verbindungen mit dreifach koordiniertem Bor im Vordergrund stehen. Besonderes Interesse galt dabei der BN-Bindung an sich. Wurden anfangs nur Moleküle mit kleinen organischen Resten synthetisiert, in denen die BN-Bindung auch bei der Struktureinheit B-N-B noch eine deutliche  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff besitzt, so eröffnete in den siebziger Jahren die Einführung sterisch anspruchsvoller Reste an das Bor neue Perspektiven. Während lange Zeit Verbindungen (mit dreifach koordiniertem Bor) mit einer BN-Bindung "ohne"  $\pi$ -Wechselwirkung unbekannt waren, konnte in dem Diborylamin  $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$  mit  $\delta^{11}\text{B} = 72,1$  ppm und 44,8 ppm erstmals ein Molekül dargestellt werden, in dem neben einer "BN-Doppelbindung" eine "BN-Einfachbindung" vorlag <sup>(3)</sup>.

Daher lag das Ziel dieser Arbeit darin, weitere asymmetrische(\*) Diborylamine mit sterisch anspruchsvollen Resten darzustellen und zu charakterisieren; mit dem besonderen Interesse, einen kristallinen Vertreter mit dem ebengenannten Bindungsverhalten zu finden.

Zu diesem Zwecke sollten auch neue Aminoborane und N-Lithioaminoborane als Vorstufen synthetisiert werden. Ebenso bot sich die Darstellung anderer N-Metalloaminoborane zur Untersuchung des BN-Bindungsverhaltens an.

---

\* Unter asymmetrischen Diborylaminen sind Verbindungen des Typs  $R_2BN(R')BR''_2$  zu verstehen

## BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

### A AMINOBORANE

#### 1. Einleitung - allgemeine Darstellungsmethoden für

##### Diorganyl(amino)borane

Aminoborane des Typs  $R_2BNR'H$  sind zwar schon lange bekannt, doch trat ihre systematische Untersuchung auf Kosten der (Diorganylamino)diorganylborane  $R_2BNR'_2$  lange Zeit zurück; denn diese erschienen im Hinblick auf die Problematik der BN-Bindungsordnung zunächst interessanter. Mit der Frage nach der Stärke der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen B und N, darin integriert die Bindungslänge und Rotationsbarriere, suchte man eher nach Verbindungen mit zwei sterisch anspruchsvollen Resten  $R'$  am Stickstoff, um Aminoborane mit merklich geschwächter  $\pi$ -Wechselwirkung zu erhalten.

Aminoborane mit kleinen Resten an Bor und Stickstoff wurden schon in den sechziger Jahren beschrieben ( $Me_2BNR'H$  und  $Et_2BNR'H$  mit  $R' = H, Me$ ) <sup>(4)(5)</sup>, Verbindungen mit größeren N-ständigen Resten  $R' = iPr, tBu, Ph$  erst 1972 <sup>(6)</sup>. Ebenso waren relativ früh <sup>(7)</sup> Aminodiarylborane  $Ph_2BNRH$  und  $Mes_2BNRH$  mit kleinen Resten bzw. für  $Mes_2BNRH$  auch mit aromatischen Substituenten untersucht worden. Derivate der sperrigen Gruppen  $R' = iPr, tBu, Ph$  dienten in den achtziger Jahren zur Kontrolle der Stereochemie der Aminoborane <sup>(8)(9)</sup>.

Konsequente NMR-spektroskopische Messungen an  $iPr_2BNR'H$  und  $tBu_2BNR'H$  waren erst möglich, als es gelungen war,  $iPr$ - und  $tBu$ -Gruppen isomerenfrei einzuführen <sup>(10)</sup>. Mit  $R' = Et, iPr,$

<sup>t</sup>Bu sollten nun diese beiden Reihen vervollständigt werden, nicht nur um NMR- und IR-spektroskopische Daten zu erfassen; vielmehr sollten diese Aminoborane als Ausgangssubstanzen für N-lithiierte Aminoborane und damit zur Diborylaminsynthese Verwendung finden.

Ebenso sollten 9-Amino-9-borafluorene ursprünglich zum Zweck weiterer Diborylaminsynthesen dargestellt werden. Durch die Fixierung der beiden Phenylringe über die meta-Verbrückung in eine Ebene mit dem  $sp^2$ -hybridisiertem Bor kommt diesen Verbindungen im Vergleich zu den Aminodiphenyl- und Aminodimesitylboranen eine Sonderstellung zu (siehe Kapitel A.3).

#### Darstellungsmethoden für Aminodiorganylbore

Für die Synthese von Aminodiorganylbore kennt man zahlreiche Methoden (11). Die folgende Aufstellung gibt einen nicht vollständigen Überblick.

##### 1. Silazan- und Stannazanspaltung



M = Si, Sn

##### 2. Umsetzen von Diorganylhalogen-, Diorganylalkoxy- und Diorganylalkylthioboranen mit Metallamiden



X = Hal, OR, SR

M = Li, Na, K

3. Aminolyse von Diorganohalogen-, Diorganoalkoxy- und Diorganoalkylthioborane sowie von Diorganoaminoborane



X = Hal, OR, SR



4. Alkylierung von Aminodihalogen-, Aminodialkoxy- und Aminodi(alkylthio)borane mit metallorganischen Reagentien



M = Li, Na, MgHal

X = Hal, OR, SR

## 2. Amino(dialkyl)borane

### 2.1. Darstellung von Amino(dialkyl)borane mit sterisch anspruchsvollen Resten am Bor-Atom

Bei der Darstellung von  $^iPr_2BNR'H$  und  $^tBu_2BNR'H$  liegt die Hauptschwierigkeit in der nebenproduktfreien Einführung der sperrigen Reste. Daher ist es zweckmäßig, wenn möglich, von Verbindungen auszugehen, die die  $R_2B$ -Gruppe bereits enthalten.

Nach Ergebnissen von H. Prigge <sup>(3)</sup> ist es ungünstig, diese Aminoborane aus Dialkylmethoxyborane und Metallamiden nach Methode 2 darzustellen. Bei der Umsetzung von  $^iPr_2BOME$  mit

$\text{LiN}^i\text{Pr}_2$  sowie von  $^t\text{Bu}_2\text{BCl}$  mit  $\text{LiNEt}_2$  oder  $\text{LiN}^i\text{Pr}_2$  erhielt sie zahlreiche Nebenprodukte, die nicht abgetrennt werden konnten.

Bewährt hat sich für  $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$  dazu jedoch die Transaminierung (Methode 3). Als Schlüsselverbindungen zur Synthese der neuen Aminoborane  $^i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$  und  $^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$  erwiesen sich  $\text{R}_2\text{BNMe}_2$  und  $\text{R}_2\text{BCl}$ , dessen Syntheseweg in A.1 dargestellt ist.

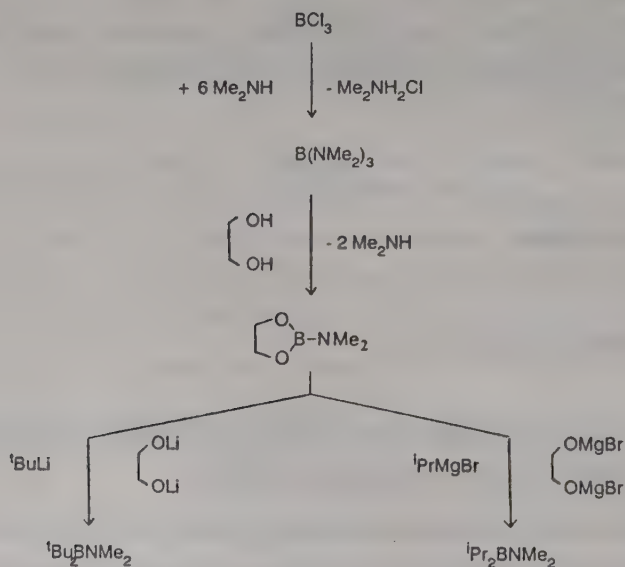


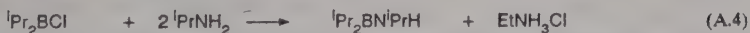
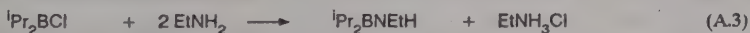
Abb. A.1: Reaktionsweg zu den beiden Schlüsselverbindungen  $^t\text{Bu}_2\text{BNMe}_2$  und  $^i\text{Pr}_2\text{BNMe}_2$

Diisopropylchlorid<sup>(12)</sup> wird zweckmäßig aus Triisopropylboran<sup>(13)</sup> und Bortrichlorid hergestellt. Di-tert-butylborchlorid ist diesem Weg wegen Isomerisierung der Organylgruppen verschlossen. Man muß in diesem Fall von einem

Aminodi-tert-butylboran und einem geeigneten Chlorierungsmittel ausgehen. Da die Aminoverbindungen aber das Ziel der Synthesen sein sollten, wurde auf Di-tert-butylborchlorid als Ausgangssubstanz verzichtet.

### 2.1.1. Darstellung der Aminodiisopropylborane

Zur Darstellung der Aminodiisopropylborane wurde  $i\text{Pr}_2\text{BNMe}_2$  mit Aminen umgesetzt. Da die Reaktionen ausbeutemäßig nicht immer zufriedenstellend abliefen, wurde auch die Aminolyse von  $i\text{Pr}_2\text{BCl}$  untersucht. Setzt man das Amin im Überschuß ein, so laufen die Reaktionen nahezu quantitativ und nebenproduktfrei ab. Ausbeuteverluste entstehen jedoch bei der Isolierung.



Die in der Literatur<sup>(3)</sup> für Reaktion (A.1) und (A.2) angegebenen Ausbeuten von 50 % und 60 % konnten durch größeren Aminüberschuß auf 73 % und 77 % gesteigert werden. Reaktion (A.5) wurde von H. Prigge ohne Lsm. bei 90 °C durchgeführt. Dabei wurden nur ca 18 % des Eduktes umge-

setzt. Bei Reaktionsführung in größerer Verdünnung könnte man evtl. eine höhere Ausbeute erzielen. Ginge man von  $^i\text{Pr}_2\text{BCl}$  aus, so würden selbst bei unvollständiger Reaktion keine Isolierungsprobleme auftreten.

Größere Aminoester wie  $-\text{NPh}$  lassen sich wieder durch Transaminierung bei erhöhter Reaktionstemperatur (20 Std. Erhitzen unter Rückfluß), mit guten Ausbeuten (84 %) einführen (A.6).

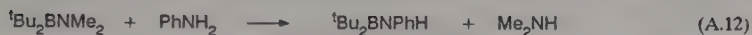
Die Reaktionen (A.3) und (A.4) mit  $^i\text{Pr}_2\text{BCl}$  als Ausgangsstoff laufen bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  ab; die Produkte werden mit 57 proz. und 80 proz. Ausbeute isoliert.

#### 2.1.2. Darstellung von Amino-di-tert-butylboranen

Zur Darstellung der Amino-di-tert-butylborane  $^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$  geht man zweckmäßig von der Verbindung  $^t\text{Bu}_2\text{BNMe}_2$  aus und unterzieht sie der Transaminierung. Alle Verbindungen destillieren im Vakuum unzersetzt, und sind (mit Ausnahme von  $^t\text{Bu}_2\text{BN}^t\text{BuH}$ ) in sehr guten Ausbeuten isolierbar (70 bis 90 %).

Günstigerweise setzt man für die Transaminierungsreaktionen einen Aminüberschuß ein; dies gewährleistet höhere Ausbeuten. Die destillative Trennung von Edukt und Produkt bereitet erfahrungsgemäß Probleme; daher ist das Gleichgewicht der Reaktion soweit wie möglich auf die Produktseite zu verschieben.





In der Literatur<sup>(10)</sup> werden für (A.7) und (A.8) Ausbeuten von 60 % bzw. 75 % angegeben. Bei der hier gewählten Reaktionsführung konnten die Ausbeuten auf 80 % bzw. 90 % gesteigert werden. Für (A.11) wird eine Ausbeute von 18 % angegeben<sup>(3)</sup>. Dabei wurden die Edukte im Verhältnis 1:1 in Abwesenheit eines Lösungsmittels 11 Tage lang bei 90 °C gehalten. Die sterische Belastung des Moleküls  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}^t\text{BuH}$  dürfte zwar zu einem großen Teil Ursache für die mäßige Ausbeute sein, doch sollte sich der Umsatz durch Verdünnen mit einem Lsm. und einem Überschuß an Amin deutlich erhöhen lassen.

Die Transaminierung nach (A.9) führt mit überschüssigem  $\text{Et}_2\text{BNEtH}$  nach 2 stdg. Erhitzen unter Rückfluß in 74 proz. Ausbeute zu  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNEtH}$ . Analog dazu erhält man  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  in 87 proz. Ausbeute (A.10). Als Nebenprodukt entsteht dabei eine geringe Menge  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ , die destillativ abgetrennt werden kann.

Reaktion (A.12) im Molverhältnis 1:1 durchgeführt liefert  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNPhH}$  in der relativ geringen Ausbeute von 68 %.

## 2.2. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden NMR-spektroskopischen Betrachtungen seien die Bindungsverhältnisse in den Aminoboranen hier kurz vorgestellt:



Die BN-Bindung in den Aminoboranen ist isoelektronisch zur CC-Bindung in den Olefinen. Sowohl das B- als auch das N-Atom sind  $sp^2$ -hybridisiert, sodaß durch Überlappung des doppelt besetzten  $p_z$ -Orbitals vom Stickstoff mit dem leeren  $p_z$ -Orbital des Bor eine  $\pi$ -Bindung geschlossen werden kann.

Nach Dipolmessungen ist die BN-Bindung jedoch nur wenig polar, da die über die  $\pi$ -Wechselwirkung vom Stickstoff an das Bor übertragene negative Ladung durch die gegenläufige Ladungsverschiebung über die  $\sigma$ -Bindung weitgehend kompensiert wird <sup>(14)(15)</sup>.

Der durch die  $\pi$ -Wechselwirkung bedingte Doppelbindungscharakter gibt seit langem Anlaß, die Bindungsverhältnisse in den Aminoboranen durch zahlreiche spektroskopische Methoden zu untersuchen. Für Monoaminoborane resultierten dabei Rotationsbarrieren von 17-24 kcal/mol, während bei BN-Bindungen der Bisaminoborane mit einer Rotationsbarriere von 10-12 kcal/mol einen deutlich geringeren Doppelbindungscharakter besitzen.

Während für Aminoborane des Typs  $R_2BNR'H$  mit  $R = \text{Alkyl}$  keine Rotationsbarrieren bestimmt wurden, wurden Verbindungen mit  $R = \text{Ph}$  eingehend untersucht <sup>(16)(17)</sup>. Folgende Erkenntnisse wurden aus diesen Untersuchungen gewonnen:

1. Je sterisch anspruchsvoller  $R'$  ist, desto kleiner wird die Rotationsbarriere  $\Delta G^*$  (beim Übergang von  $R' = \text{Me}$  nach  $R' = \text{Et}$  um ca 1 kcal/mol, beim Übergang nach  $R' = \text{}^i\text{Pr}$  um ca 2-3 kcal/mol)
2. Ist  $R'$  relativ klein, so bestimmen elektronische Effekte (sowohl mesomere als auch induktive Effekte) des B-ständigen Restes  $R$   $\Delta G^*$ .
3. Ist  $R'$  relativ groß, so bestimmt der sterische Effekt des B-ständigen Restes  $R$   $\Delta G^*$ .

Diese Ergebnisse basieren dabei auf  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Die früher viel genutzte IR-Spektroskopie zur Bestimmung der BN-Bindungsstärke <sup>(18)(19)(20)</sup> ist wegen der nicht immer überschaubaren Kopplung von NC- bzw. BC-Schwingungen mit der BN-Schwingung (die zur Berechnung der Bindungsordnung notwendig ist) fast vollkommen zurückgetreten.

### 2.2.1. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren

Die BN- $\pi$ -Wechselwirkung kommt in der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie am deutlichsten zum Tragen. Während in den Trialkylboranen Verschiebungen um 80 ppm gefunden werden, liegen die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von Dialkylaminoboranen bei 40-60 ppm <sup>(21)</sup>. Dies ist auf die durch die BN- $\pi$ -Bindung bewirkte Erhöhung der Elektronendichte am B-Atom zurückzuführen.

Tabelle A.1a:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $\text{Me}_2\text{BNR}'\text{H}$

| $\text{Me}_2\text{BNRH}$           | Lsm.                   | $\delta^{11}\text{B}$ (ppm) | $h_{1/2}$ (Hz) | Literatur |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------|-----------|
| $\text{Me}_2\text{BNH}_2$          |                        | 47,1                        |                | (21)      |
| $\text{Me}_2\text{BNMeH}$          |                        | 45,7                        |                | (7)       |
|                                    | $\text{C}_6\text{H}_6$ | 45,0                        |                | (22)      |
|                                    | Pentan                 | 45,7                        |                | (22)      |
| $\text{Me}_2\text{BNEtH}$          |                        | 45,6                        |                | (7)       |
| $\text{Me}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ |                        | 45,3                        |                | (7)       |
| $\text{Me}_2\text{BN}^i\text{BuH}$ |                        | 45,1                        | (60)           | (7)       |
| $\text{Me}_2\text{BNPhH}$          |                        | 48,0                        |                | (7)       |

Tabelle A.1b:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $\text{Et}_2\text{BNR}'\text{H}$

| $\text{Et}_2\text{BNRH}$  |  | $\delta^{11}\text{B}$ (ppm) |  | Literatur |
|---------------------------|--|-----------------------------|--|-----------|
| $\text{Et}_2\text{BNH}_2$ |  | 48,7                        |  | (7)       |
| $\text{Et}_2\text{BNMeH}$ |  | 46,8                        |  | (21)      |

Tabelle A.1c:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BNR}^i\text{H}$

| $^i\text{Pr}_2\text{BNRH}$           | Lsm.                   | $\delta^{11}\text{B}$ (ppm) | $h_{1/2}$ (Hz) | Literatur |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------|-----------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BNH}_2$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 49,5                        | (63)           | (3)       |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 47,5                        | (86)           | (3)       |
|                                      | Pentan                 | 47,3                        |                |           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNEtH}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 46,8                        | (90)           |           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 46,4                        | (90)           |           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{BuH}$ |                        | 47,6                        | (110)          | (3)       |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNPhH}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 49,3                        | (150)          |           |
|                                      | Hexan                  | 48,4                        |                |           |

Tabelle A.1d:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $^t\text{Bu}_2\text{BNR}^i\text{H}$

| $^t\text{Bu}_2\text{BNRH}$           | Lsm.                     | $\delta^{11}\text{B}$ (ppm) | $h_{1/2}$ (Hz) | Literatur |
|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------|-----------|
| $^t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$          | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 48,7                        |                | (10)      |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNMeH}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$   | 46,5                        | (90)           |           |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNEtH}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$   | 45,7                        | (100)          |           |
|                                      | Hexan                    | 46,4                        |                |           |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$   | 45,2                        | (120)          |           |
|                                      | Hexan                    | 44,0                        |                |           |
|                                      | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 45,0                        |                |           |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{BuH}$ | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 45,9                        |                | (10)      |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNPhH}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$   | 47,2                        | (110)          |           |

In Tabelle A.2a sind  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für die einzelnen Aminoboranreihen eingetragen ( $\text{R} = \text{const}$ ;  $\text{R}' = \text{variabel}$ ):

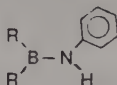
Dabei heben sich hier die Werte für  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{Ph}$  deutlich heraus. Bei  $\text{R}' = \text{H}$  liegt ein symmetrisches Aminoboran vor, wobei der Elektronegativitätsunterschied zwischen  $\text{H}$  und  $\text{C}$  der Substituenten zum Tragen kommt. Im Fall von  $\text{R}' = \text{Ph}$  spielt der mesomere Effekt der Organylgruppen eine Rolle.

Tabelle A.2a:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$  ( $\text{R} = \text{const}$ ;  $\text{R}' = \text{variabel}$ )

|                         | $\text{NH}_2$ | $\text{NMeH}$ | $\text{NEtH}$ | $\text{N}^i\text{PrH}$ | $\text{N}^i\text{BuH}$ | $\text{NPhH}$ |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|---------------|
| $\text{Me}_2\text{B}$   | 47,1          | 45,7          | 45,6          | 45,3                   | 45,1                   | 48,0          |
| $\Delta$                | -2,60         | -0,1          | -0,3          | -0,2                   | +2,9                   |               |
| $\text{Et}_2\text{B}$   | 48,7          | 46,8          |               |                        |                        |               |
| $\Delta$                | -1,9          |               |               |                        |                        |               |
| $^i\text{Pr}_2\text{B}$ | 49,5          | 47,5          | 46,8          | 46,4                   | 47,6                   | 49,3          |
| $\Delta$                | -2,0          | -0,7          | -0,4          | +1,2                   | +1,7                   |               |
| $^i\text{Bu}_2\text{B}$ | 48,7          | 46,5          | 45,7          | 45,2                   | 45,9                   | 47,2          |
| $\Delta$                | -2,2          | -0,8          | -0,5          | +0,7                   | +1,3                   |               |

Bei planarer Einstellung des  $\text{Ph}$ -Ringes zur  $\text{C}_2\text{BN}$ -Ebene wäre eine Überlappung der  $p_z$ -Orbitale der  $\text{C}$ -Atome mit dem  $p_z$ -Orbital von  $\text{N}$  möglich, wodurch das  $\text{B}$ -Atom über den Stickstoff hinweg eine Elektronenverminderung und damit eine Tieffeldverschiebung erfahren würde. Da es in der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchung jedoch nur einen Datensatz für die Atome  $\text{C1}$  bis  $\text{C4}$  gibt, sollte man eher von einer Verdrillung bzw. Rotation des Phenylringes um die  $\text{NC}$ -Achse ausgehen. Aber auch eine nichtplanare Einstellung erfordert wegen der freien Rotation um die  $\text{NC}$ -Achse einen größeren Raumbedarf. Die Tief-

feldverschiebung sollte deshalb überwiegend durch die verminderte  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff auf Grund des sterischen Anspruchs der Phenylgruppe gegeben sein.



Für die übrigen Aminoborane (mit  $R' = \text{Me, Et, } ^i\text{Pr, } ^t\text{Bu}$ ) unterscheiden sich die  $^{11}\text{B}$ -chemischen Verschiebungen nur geringfügig. Innerhalb einer Reihe  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$  (konstantes R) erfährt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal mit zunehmender Größe des N-ständigen Restes  $R'$  (mit Ausnahme von  $R' = ^t\text{Bu}$ ) einen geringen Abschirmungsgewinn, der bei den größeren, am Bor-Atom gebundenen Resten R deutlicher ausfällt.

Wie in Abschnitt A.2.2.2. gezeigt wird, wirken sich große Alkylgruppen am N-Atom elektronenziehend auf diesen aus. Die Daten für Trialkylborane<sup>(21)</sup> zeigen (mit Ausnahme von  $R = ^t\text{Bu}$ ), daß Alkylreste allein keinen merklichen Einfluß auf die  $^{11}\text{B}$ -chemische Verschiebung ausüben.

$\text{Me}_3\text{B}$ : 86,6 ppm ;  $\text{Et}_3\text{B}$ : 86,8 ppm ;  $^i\text{Pr}_3\text{B}$ : 86,0 ppm ;  
 $^t\text{Bu}_3\text{B}$ : 83,1 ppm

Die unerwartete geringe Hochfeldverschiebung resultiert daher vermutlich aus einer verminderten Polarität der  $\sigma$ -Bindung zum N.

Ein N-ständiger  $^t\text{Bu}$ -Rest wirkt sich bei Aminoborane mit kleinen B-ständigen Resten (z.B. Me) kaum auf  $\delta^{11}\text{B}$  aus; jedoch führt er bei den größeren Resten  $R = ^i\text{Pr, } ^t\text{Bu}$  zu einer Tieffeldverschiebung bei den  $^{11}\text{B}$ -Signalen.

NR'H = const (R<sub>2</sub>B variabel)

Sterisch anspruchsvolle Organylgruppen R im R<sub>2</sub>B-NR'H führen bei gleichen Gruppen R' zu einer Entschirmung des Bor-Kerns. Diese kann man einerseits auf den  $\beta$ -Effekt und/oder die schwächere  $\pi$ -Bindung zurückführen.

Tabelle A.2b: <sup>11</sup>B-NMR-Daten von R<sub>2</sub>BNR'H (R = variabel;  
R' = const)

|                    | Me <sub>2</sub> B | Et <sub>2</sub> B | <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> B | <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> B |
|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| NH <sub>2</sub>    | 47,1              | 48,7              | 49,5                           | 48,7                           |
| Δ                  |                   | +1,6              | +0,8                           | -0,8                           |
| NMeH               | 45,7              | 46,8              | 47,5                           | 46,5                           |
| Δ                  |                   | +1,1              | +0,7                           | -1,0                           |
| NEtH               | 45,6              |                   | 46,8                           | 45,7                           |
| Δ                  |                   |                   |                                | -1,1                           |
| N <sup>i</sup> PrH | 45,3              |                   | 46,4                           | 45,2                           |
| Δ                  |                   |                   |                                | -1,2                           |
| N <sup>t</sup> BuH | 45,1              |                   | 47,6                           | 45,9                           |
| Δ                  |                   |                   |                                | -1,7                           |
| NPhH               | 48,0              |                   | 49,3                           | 47,2                           |
| Δ                  |                   |                   |                                | -2,1                           |

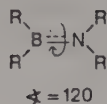
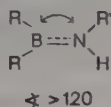
Anmerkungen zu den Tabellen A.2a und A.2b:

Alle Verschiebungen werden in ppm angegeben; Abschirmungsgewinn: -

Von diesem Trend weichen die Amino-di-tert-butylborane <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>BNR'H ab:

zunehmender sterischer Anspruch von R' führt zu einem Abschirmungsgewinn am Bor-Atom. Wahrscheinliche ist dafür keine Verdrillung der RNH- zur <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>B-Gruppe verantwortlich,

sondern bei Beibehaltung weitgehender Planarität eine Winkelaufweitung CBNC.



Besonders auffällig ist, daß die Hochfeldverschiebung der  $t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$ -Verbindungen in Bezug auf die entsprechenden  $i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$ -Verbindungen mit größer werdenden N-ständigen Resten R' deutlich stärker wird.

Tabelle A.2c:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $\text{R}_2\text{BNR}'_2$

|                | $\text{Me}_2\text{B}$ | $\text{Et}_2\text{B}$ | $i\text{Pr}_2\text{B}$ | $t\text{Bu}_2\text{B}$ | $n\text{Bu}_2\text{B}$ |
|----------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\text{NMe}_2$ | 44,6                  | 45,7                  | 46,0                   | 49,9                   | 45,5                   |
| $\Delta$       |                       | +1,1                  | +0,3                   | +3,9                   | -0,5                   |
| $\text{NEt}_2$ | 44,9                  | 45,9                  | 46,1                   | 50,9                   |                        |
| $\Delta$       |                       | +1,0                  | +0,2                   | +4,8                   |                        |

### 2.2.2. $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren

Durch den Doppelbindungscharakter der BN-Bindung wird dem Stickstoff über das doppelt besetzte  $p_z$ -Orbital vom Bor  $\pi$ -Elektronendichte entzogen.

Ganz allgemein werden die Signale von Verbindungen mit  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Stickstoff im Vergleich zu denen mit  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem N-Atom ca 65 bis 100 ppm zu tiefem Feld verschoben (vgl. Tabelle A.5)<sup>(23)</sup>.

Da in den Aminoboranen ein Elektronenzug am Stickstoff mit einer Elektronendichteerhöhung am Bor korreliert, besteht

eine lineare Beziehung zwischen den  $^{11}\text{B}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen.

Abb. A.2 zeigt, daß dies für Verbindungen vom Typ  $\text{Me}_2\text{BNR}'\text{H}$  nahezu erfüllt ist. Bei den Aminoborane  $^i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$  und  $^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$  gilt dies nicht mehr. Dies ist ein Indiz dafür, daß nicht nur die  $\text{BN}-\pi$ -Wechselwirkung  $\delta^{11}\text{B}$  beeinflusst, sondern der induktive Effekt der Bor-ständigen Organylgruppen.

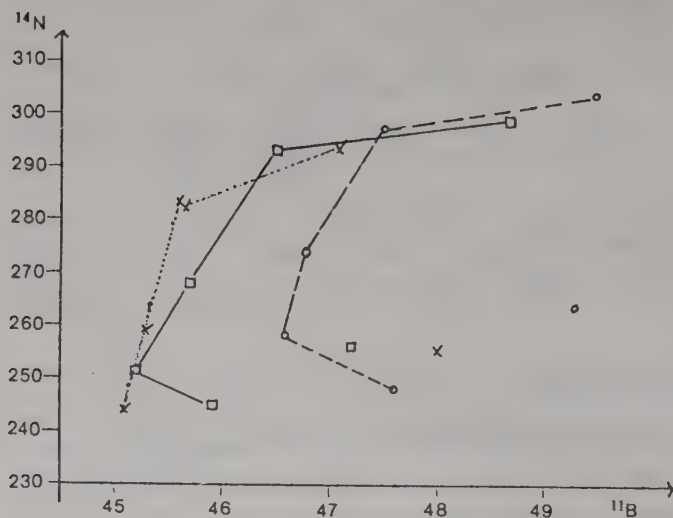


Abb. A.2: Korrelation von  $^{11}\text{B}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Verschiebungen der Aminoborane

Tabelle A.3a:  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten von  $\text{Me}_2\text{BNR}'\text{H}$

| $\text{Me}_2\text{BNR}'\text{H}$   |  | $\delta^{14}\text{N}$ (ppm) | $h_{1/2}$ (Hz) | Literatur |
|------------------------------------|--|-----------------------------|----------------|-----------|
| $\text{Me}_2\text{BNH}_2$          |  | -293                        |                | (7)       |
| $\text{Me}_2\text{BNMeH}$          |  | -282                        | (149)          | (7)       |
| $\text{Me}_2\text{BNEtH}$          |  | -283                        | (155)          | (7)       |
| $\text{Me}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ |  | -259                        | (155)          | (7)       |
| $\text{Me}_2\text{BN}^i\text{BuH}$ |  | -244                        | (177)          | (7)       |
| $\text{Me}_2\text{BNPhH}$          |  | -255                        | (284)          | (7)       |

Tabelle A.3b:  $^{14}\text{N}$ -NMR-spektroskopische Daten von  $\text{Et}_2\text{BNR}'\text{H}$

| $\text{Et}_2\text{BNR}'\text{H}$ |  | $\delta^{14}\text{N}$ (ppm) | $h_{1/2}$ (Hz) | Literatur |
|----------------------------------|--|-----------------------------|----------------|-----------|
| $\text{Et}_2\text{BNH}_2$        |  | -295                        | (174)          | (7)       |
| $\text{Et}_2\text{BNMeH}$        |  | -290                        |                | (21)      |

Tabelle A.3c:  $^{14}\text{N}$ -NMR-spektroskopische Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$

| $^i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$   | Lsm.                   | $\delta^{14}\text{N}$ (ppm) | $h_{1/2}$ (Hz) | Literatur |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------|-----------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BNH}_2$          |                        | -303                        |                | (3)       |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$          |                        | -297                        |                | (3)       |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNEtH}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | -274                        | (220)          |           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$ | -258                        | (215)          |           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{BuH}$ |                        | -248                        |                | (3)       |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNPhH}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | -263                        | (410)          |           |

Tabelle A.3d:  $^{14}\text{N}$ -NMR-spektroskopische Daten von  $^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$

| $^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$   | Lsm.                   | $\delta^{14}\text{N}$ (ppm) | $h_{1/2}$ (Hz) | Literatur |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------|-----------|
| $^t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | -298                        | (135)          | (10)      |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNMeH}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | -293                        | (230)          | (10)      |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNEtH}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | -268                        | (250)          |           |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$ | -251                        | (285)          |           |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}^t\text{BuH}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$ | -245                        | (300)          | (10)      |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNPhH}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | -256                        | (460)          |           |

Eine Erhöhung der Raumerfüllung N-ständiger R-Gruppen bewirkt eine Entschirmung des  $^{14}\text{N}$ -Kerns. Charakteristisch ist ferner eine Zunahme der Linienbreite bei den Aminoboranen  $^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$  (vgl. Tabelle A.3d).

Den Daten der Tabelle 4a/4b kann man entnehmen, daß  $\delta^{14}\text{N}$  von den N-ständigen Organylgruppen stärker beeinflusst wird als von den B-ständigen.

Eine exakte Trendanalyse ist bei solch geringen Differenzen unter den einzelnen Verbindungen allerdings schwer möglich, da insbesondere für Diethylborylamine keine vollständigen Daten vorliegen, und darüberhinaus die Meßbedingungen für die Dimethylborylamine mit denen für die Diisopropyl- und Di-tert-butylaminoborane nicht übereinstimmen.

Tabelle A.4a:  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten von  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$  ( $\text{R} = \text{const}$ ;  
 $\text{R}' = \text{variabel}$ )

|                         | $\text{NH}_2$ | $\text{NMeH}$ | $\text{NEtH}$ | $\text{N}^i\text{PrH}$ | $\text{N}^t\text{BuH}$ | $\text{NPhH}$ |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|---------------|
| $\text{Me}_2\text{B}$   | -293          | -282          | -283          | -259                   | -244                   | -255          |
| $\Delta$                | +11           | -1            | +24           | +15                    | -11                    |               |
| $\text{Et}_2\text{B}$   | -259          | -290          |               |                        |                        |               |
| $\Delta$                | +5            |               |               |                        |                        |               |
| $^i\text{Pr}_2\text{B}$ | -303          | -297          | -274          | -258                   | -248                   | -263          |
| $\Delta$                | +6            | +23           | +16           | +10                    | -15                    |               |
| $^t\text{Bu}_2\text{B}$ | -298          | -293          | -268          | -251                   | -245                   | -256          |
| $\Delta$                | +5            | +25           | +17           | +6                     | -11                    |               |

Tabelle A.4b:  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten von  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$  ( $\text{R} = \text{variabel}$ ;  
 $\text{R}' = \text{const}$ )

|                        | $\text{Me}_2\text{B}$ | $\text{Et}_2\text{B}$ | $^i\text{Pr}_2\text{B}$ | $^t\text{Bu}_2\text{B}$ |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\text{NH}_2$          | -293                  | -295                  | -303                    | -298                    |
| $\Delta$               | -2                    | -8                    | +5                      |                         |
| $\text{NMeH}$          | 282                   | -290                  | -297                    | -293                    |
| $\Delta$               | -8                    | -7                    | +4                      |                         |
| $\text{NEtH}$          | -283                  |                       | -274                    | -268                    |
| $\Delta$               |                       |                       | +6                      |                         |
| $\text{N}^i\text{PrH}$ | -259                  |                       | -258                    | -251                    |
| $\Delta$               |                       |                       | +3                      |                         |
| $\text{N}^t\text{BuH}$ | -244                  |                       | -248                    | -245                    |
| $\Delta$               |                       |                       | +3                      |                         |
| $\text{NPhH}$          | -255                  |                       | -263                    | -256                    |
| $\Delta$               |                       |                       | +7                      |                         |

Anmerkung zu den Tabellen A.4a und b: Abschirmungsverlust: +

Tabelle A.5:  $^{14}\text{N}$ -NMR- Daten von Referenzverbindungen

|               | Amine<br>ohne Lsm. | in c-Hexan | Carbamide<br>in DMSO | Amide<br>in $\text{CDCl}_3$ |
|---------------|--------------------|------------|----------------------|-----------------------------|
| H             | -378               |            | -301                 | -273                        |
| Me            | -375               |            | -306                 | -269                        |
| Et            |                    | -351       | -288                 | -251                        |
| $^i\text{Pr}$ | -340               | -333       | -276                 | -240                        |
| $^t\text{Bu}$ | -311               | -318       | -271                 | -239                        |
| Ph            | -338               | -323       | -270                 | -243                        |

Tabelle A.6:  $^{14}\text{N}$ -Werte von Aminen in verschiedenen Lösungsmitteln

| Verb.                    | Lsm.                  | $\delta^{14}\text{N}$ | $h_{1/2}$ (Hz) | Literatur |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------|
| $\text{NH}_3$            | -                     | -378                  |                | (23)      |
|                          | $\text{Et}_2\text{O}$ | -376                  | (150)          | (7)       |
|                          | $\text{H}_2\text{O}$  | -376                  | (150)          | (7)       |
| $\text{NMeH}_2$          | -                     | -375                  |                | (23)      |
|                          | $\text{Et}_2\text{O}$ | -371                  | (84)           | (7)       |
|                          | $\text{H}_2\text{O}$  | -375                  | (425)          | (7)       |
| $\text{NEtH}_2$          | $\text{Et}_2\text{O}$ | -352                  | (71)           | (7)       |
|                          | $\text{H}_2\text{O}$  | -365                  | (487)          | (7)       |
|                          | c-Hexan               | -351                  |                | (23)      |
| $\text{N}^i\text{PrH}_2$ | -                     | -340                  | (72)           | (7)       |
|                          | c-Hexan               | -333                  |                | (23)      |
| $\text{N}^t\text{BuH}_2$ | -                     | -311                  | (168)          | (7)       |
|                          | c-Hexan               | -318                  |                | (23)      |
| $\text{NPhH}_2$          | -                     | -338                  | (263)          | (7)       |
|                          | c-Hexan               | -323                  |                | (23)      |

Anmerkung zu Tabelle A.6.

Diese Aufstellung soll zeigen, wie unterschiedlich  $^{14}\text{N}$ -Verschiebungen in verschiedenen Lösungsmitteln sein können, und wie bedingt man deshalb solche Werte zu Vergleichen heranziehen kann.

Nach Nöth et al<sup>(7)</sup> beträgt die Verschiebungsdifferenz

$$\Delta^{14}\text{N} = \delta^{14}\text{N} (\text{HNR}'\text{R}'') - \delta^{14}\text{N} (\text{R}_2\text{BNR}'\text{R}'')$$

für Dialkyl(monoalkylamino)borane (mit Ausnahme von  $\text{Me}_2\text{BN}^t\text{BuH}$ )  $85 \pm 5$  ppm. Hierbei wurden für die Aminaten Werte verwendet, die aus Proben mit polaren Lösungsmitteln oder lösungsmittelfreien Proben resultierten. Die  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte der Aminoborane wurden lösungsmittelfrei gemessen.

Verwendet man  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von Aminen, die in c-Hexan gemessen wurden (vgl. Tabelle A.7), so ordnet sich auch  $\text{Me}_2\text{BN}^t\text{BuH}$  in die Reihe ein. Für Diisopropylamine  $^i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$  liegen die Verschiebungsdifferenzen mit Ausnahme von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}^t\text{BuH}$  und  $^i\text{Pr}_2\text{BNPhH}$  bei  $76,5 \pm 1,5$  ppm (wenn man für die fehlenden "c-Hexan-Werte die entsprechenden "lösungsmittelfreien Werte" einsetzt), für Aminodi-tert-butylborane  $^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$  beträgt  $\Delta^{14}\text{N}$   $81,5 \pm 1,5$  ppm.

Wenn man zur "Ausschaltung" der induktiven Effekte diese Differenzmethode anwenden kann, so ergibt sich für die Diisopropyl- und Di-tert-butylaminoborane von  $\text{R}_2\text{BNH}_2$  bis  $\text{R}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  ein etwa gleichbleibend starker Doppelbindungscharakter.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei dieser Differenzmethode  $\text{sp}^2$ -hybridisierte N-Verbindungen mit  $\text{sp}^3$ -hybridisierten (außer Anilin) verglichen werden, die doch einschneidende elektromagnetische Unterschiede aufweisen. Das freie Elektronenpaar im  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Stickstoff sorgt für eine

Tabelle A.7: Verschiebungsdifferenzen  $\Delta^{14}\text{N} = \delta(\text{Amino- boran}) - \delta(\text{Referenzverbindung})$

| Verb..                               | exp. | -Amin<br>ohne L. | -Amin<br>c-Hex. | -Carbamid | -Amid | Amin-<br>Add.reg. | $\Delta$ | Carbamid-<br>Add.reg. | $\Delta$ |
|--------------------------------------|------|------------------|-----------------|-----------|-------|-------------------|----------|-----------------------|----------|
| $\text{Me}_2\text{BNH}_2$            | -293 | -85              | -83             | - 8       | 20    | -                 |          | -                     | -        |
| $\text{Me}_2\text{BNMeH}$            | -282 | -93              | -89             | -24       | 13    | -                 | -        | -                     | -        |
| $\text{Me}_2\text{BNEtH}$            | -283 | ?                | -68             | - 5       | 32    | -259              | 24       | -265                  | 18       |
| $\text{Me}_2\text{BN}^i\text{PrH}$   | -259 | -81              | -74             | -17       | 19    | -241              | 18       | -249                  | 10       |
| $\text{Me}_2\text{BN}^i\text{BuH}$   | -244 | -67              | -74             | -27       | 5     | -233              | 11       | -232                  | 12       |
| $\text{Me}_2\text{BNPhH}$            | -255 | -83              | -58             | -15       | 12    | -                 | -        | -                     | -        |
| $\text{Et}_2\text{BNH}_2$            | -295 | -83              |                 | - 6       | 22    |                   |          |                       |          |
| $\text{Et}_2\text{BNMeH}$            | -290 | -85              |                 | -16       | 21    |                   |          |                       |          |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNH}_2$          | -303 | -75              |                 | + 2       | 30    |                   |          |                       |          |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$          | -297 | -78              |                 | - 9       | 28    |                   |          |                       |          |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNEtH}$          | -274 |                  | -77             | -14       | 23    | -274              | 0        | -280                  | -6       |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | -258 | -82              | -75             | -18       | 18    | -256              | 2        | -264                  | -6       |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{BuH}$ | -248 | -63              | -70             | -23       | 9     | -238              | 10       | -274                  | +1       |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNPhH}$          | -263 | -75              | -60             | - 7       | 20    |                   |          |                       |          |
| $^i\text{Bu}_2\text{BNH}_2$          | -298 | -80              |                 | -3        | 25    |                   |          |                       |          |
| $^i\text{Bu}_2\text{BNMeH}$          | -293 | -82              |                 | -13       | 24    |                   |          |                       |          |
| $^i\text{Bu}_2\text{BNEtH}$          | -268 |                  | -83             | -20       | 17    | -270              | -2       | -276                  | -8       |
| $^i\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | 251  | -89              | -82             | -25       | 11    | -252              | -1       | -260                  | -9       |
| $^i\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{BuH}$ | -245 | -66              | -73             | -26       | 6     | -234              | 11       | -243                  | +2       |
| $^i\text{Bu}_2\text{BNPhH}$          | -256 | -82              | -67             | -14       | 13    |                   |          |                       |          |

Anmerkung zu Tabelle A.7:

Additionsregeln für Monoalkylamine ( für Lsm. c-Hexan)<sup>23</sup>:

Grundwert von  $\text{MeNH}_2$  + 22,6 ppm für jedes  $\beta$ -C

+ 4,9 ppm für jede Verzweigung am  $\alpha$ -C

Additionsregeln für Carbamide<sup>23</sup>:

Grundwert: - 4,6 ppm für  $\alpha$ -C

+ 16,6 ppm für jedes  $\beta$ -C

wesentlich größere Abschirmung als es für die  $sp^2$ -hybridisierten N-Atome der Fall ist.

Deshalb wurde auch versucht, Vergleiche mit entsprechenden Verbindungen anzustellen, die  $sp^2$ -hybridisierte Stickstoff-Atome enthalten. Von den sich anbietenden Verbindungen (Enamine  $R_2C=CR-NR_2$ , Urethane  $RO(C=O)NR'_2$ , Amidine  $(R'_2N)_2=NR$ , Immoniumionen  $R_2C=NR'_2$ , Carbamide  $R'_2N(C=O)NR'_2$  und Amide  $R(C=O)NR'_2$ ) liegen allerdings nur von den Carbamiden und Amiden genügend  $^{14}N$ -NMR-Daten für einen Vergleich vor.

In den Carbamiden  $H_2N(C=O)NRH$  teilen sich zwei Stickstoff-Atome einen gewissen Doppelbindungscharakter mit Kohlenstoff (aus  $C=O$ ). Wie der Vergleich zwischen den beiden Werten für die zwei unterschiedlichen N-Atome zeigt, wirkt sich die Veränderung des Restes R überwiegend nur auf das zu R benachbarte N aus; das zweite N-Atom wird kaum beeinflusst.

Die  $^{14}N$ -Verschiebungen von Alkylaminen und auch Carbamiden lassen sich nach einfachen Additionsregeln berechnen. Überträgt man diese Beziehungen auf Aminoborane so lassen sich unter Verwendung der Signale der Methylaminoborane als Basiswerte die Verschiebungen für die Ethyl-, Isopropyl- und tert-Butyl(amino)borane berechnen (Tabelle A.7).

Der Vergleich mit den experimentell ermittelten Verschiebungen zeigt, daß beide Methoden trendmäßig gleichkommen. Aber auch damit kann der sterische Einfluß der B-ständigen Isopropyl- und tert-Butylgruppen auf die BN-Bindung hinsichtlich der  $^{14}N$ -Verschiebungen zahlenmäßig nicht eindeutig geklärt werden.

Vollständige Daten würden hier sicher einen Schritt weiter helfen. Doch letztendlich müssen die  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten zur genaueren Beurteilung des Doppelbindungscharakters in den Aminoborane als weniger geeignet betrachtet werden, da man die unterschiedlichen Faktoren, auf denen das  $^{14}\text{N}$ -Signal basiert, zahlenmäßig nicht genau auftrennen kann.

### 2.2.3. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Eine hinreichend starke BN-Doppelbindung zeichnet sich durch eine Rotationshinderung aus; daher sollte man bei Aminoborane  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für R zwei Sätze von Signalen beobachten können. Allerdings sind die Signale der an Bor direkt gebundenen Kohlenstoffe so breit (2-3 ppm), daß hier keine Aufspaltung mehr erkennbar ist.

Die Aufspaltung der  $\beta$ -C-Signale in den Aminodiisopropylborane  $^i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$  mit 0,4-0,8 ppm ist geringer als in den Aminodi-tert-butylborane  $^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$  mit 1,1-2,0 ppm (außer für  $\text{R}' = ^t\text{Bu}$ ).

Die  $\beta$ -Kohlenstoffe werden i.a. durch die verschiedenen Aminoreste weniger stark beeinflusst als die  $\alpha$ -ständigen. Bei den Aminodiisopropylborane differieren die  $\beta$ -C-Werte nur um  $\pm 0,5$  ppm, die  $\alpha$ -Werte dagegen um  $\pm 1,2$  ppm. Bei den Aminodi-tert-butylborane differieren die  $\beta$ -C-Werte bereits um  $\pm 0,8$  ppm, die  $\alpha$ -C-Werte sind hingegen nicht immer eindeutig bestimmbar.

Tabelle A.8a:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$

|                                            | $(\text{CH}_3)_2\text{HCB}$ | $(\text{CH}_3)_2\text{HCB}$ | $(\text{CH}_3)_2\text{HCB}$ | NHX        |            |
|--------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|------------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BNH}_2$                | 17,5                        | 19,2                        |                             |            |            |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNMeH}^{(3)}$          | 15,8                        | 19,5                        | 18,7                        | 29,1       |            |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNEtH}$                | 15,2                        | 19,9                        | 19,3                        | 36,9 (NC)  | 18,8 (NCC) |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$       | 16,0                        | 20,0                        | 19,6                        | 43,0 (NC)  | 26,4 (NCC) |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{BuH}^{(3)}$ | 16,0                        | 20,8                        | 19,1                        | 49,2 (NC)  | 32,8 (NCC) |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNPhH}$                | 15,9                        | 19,8                        | 19,0                        | 143,6 (C1) | 129,0 (C3) |
|                                            |                             |                             |                             | 124,7 (C2) | 124,0 (C4) |

Anmerkung zur Tabelle A.8a:

1)  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 125,5 \text{ Hz}$ ;  $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 5,2 \text{ Hz}$

2a)  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 124,1 \text{ Hz}$

2b)  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 125,1 \text{ Hz}$

2c)  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 159,1 \text{ Hz}$ ;  $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 8,0 \text{ Hz}$

2d)  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 160,1 \text{ Hz}$

2e)  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 159,1 \text{ Hz}$

Tabelle A.8b:  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten von  $^t\text{Bu}_2\text{BNR}^1\text{H}$

|                                                 | $(\text{CH}_3)_3\text{CB}$ | $(\text{CH}_3)_3\text{CB}$ | $(\text{CH}_3)_{32}\text{B}$ | NHX        |            |
|-------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|------------|------------|
| $^t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$                     | 22,7                       | 29,5 <sup>3)</sup>         |                              |            |            |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNMeH}$                     | 22,9                       | 30,3                       | 29,2                         | 31,8       |            |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNEtH}$                     | 23,2                       | 30,5                       | 29,2                         | 39,9 (NC)  | 18,3 (NCC) |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$            |                            | 30,9                       | 29,2                         | 44,2 (NC)  | 26,3 (NCC) |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{BuH}^{\text{a}}$ |                            | 32,1                       | 30,1                         | 50,2 (NC)  | 33,6 (NCC) |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNPhH}$                     | 24,0                       | 30,4*                      |                              | 145,0 (C1) | 125,8 (C3) |
|                                                 |                            |                            |                              | 128,6 (C2) | 125,6 (C4) |

Anmerkung zur Tabelle A.8b:

1) bei 339 K gemessen; bei RT liegt Koaleszenzbereich vor

2)  $^1\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 123,8 \text{ Hz}$ ;  $^3\text{J}(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 6,0 \text{ Hz}$

Den Einfluß der Aminosubstituenten auf die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der Bor-ständigen Reste zeigen die Werte der Tabelle A.9b auf. Erwartungsgemäß ist der Einfluß der Aminogruppe auf das  $\alpha$ -Atom um ein Vielfaches größer als auf die  $\beta$ -Kohlenstoffe. Dabei fällt der geringere Differenzbetrag für die  $\beta$ -Kohlenstoffe in der Verbindung  $^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{BuH}$  auf - ein Hinweis auf die veränderten Bindungsverhältnisse im Vergleich zu den übrigen Aminoborane.

Tabelle A.9a:  $\Delta \delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C} (\text{BA}) - \delta^{13}\text{C} (\text{NR}'\text{H})$

| NRH                | $^1\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$ |                     | $^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$ |                     |
|--------------------|------------------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------|
|                    | $\Delta \text{NC}$                 | $\Delta \text{NCC}$ | $\Delta \text{NC}$                 | $\Delta \text{NCC}$ |
| NMeH               | 0,8                                | -                   | 3,5                                |                     |
| NEtH               | 0,0                                | -0,2                | 3,0                                | -0,7                |
| N <sup>i</sup> PrH | 0,0                                | -0,1                | 1,2                                | -0,2                |
| N <sup>t</sup> BuH | 2,0                                | -0,1                | 3,0                                | 0,7                 |
| NPhH               | -3,1 (C1)                          | -0,3 (C3)           | -1,7 (C1)                          | -0,5 (C3)           |
|                    | 9,6 (C2)                           | 5,5 (C4)            | 13,4 (C2)                          | 7,1 (C4)            |

Tabelle A.9b:  $\Delta \delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C} (\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}) - \delta^{13}\text{C} (\text{R}_3\text{B})$

| NRH                | $^1\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$ |                       | $^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$ |                     |
|--------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------------|
|                    | $\Delta \text{BC}$                 | $\Delta \text{BCC}^*$ | $\Delta \text{BC}$                 | $\Delta \text{BCC}$ |
| NMeH               | -4,7                               | 1,3                   | -7,8                               | -1,8                |
| NEtH               | -5,3                               | 1,8                   | -7,1                               | -1,6                |
| N <sup>i</sup> PrH | -4,5                               | 2,0                   |                                    | -1,7                |
| N <sup>t</sup> BuH | -4,5                               | 1,7                   |                                    | -0,4                |
| NPhH               | -4,6                               | 2,0                   | -6,3                               | -1,1                |

Anmerkung zu Tabelle A.9b:

\* es wird von gemittelten BCC- Werten der Verbindungen  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$  ausgegangen

Die  $^{13}\text{C}$ -Signale der N-ständigen Reste R' erfahren in den Aminoboranen gegenüber den einfachen Aminen keine große Veränderung. Doch eines ist bemerkenswert: Wie Tabelle A.9a zeigt, sind die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen C-Atome ihrer Reste R' (mit Ausnahme von  $^1\text{Pr}_2\text{BN}^t\text{BuH}$ ) bei den

Aminodiisopropylboranen gegenüber den entsprechenden Aminen nur unbedeutend verändert. Dagegen sind die  $\alpha$ -C-Atome der  $t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$ -Verbindungen wesentlich stärker entschirmt.

Für  $t\text{Bu}_2\text{BNPhH}$  rotiert die  $\text{PhHN}$ -Gruppe bereits bei RT; dh. die BN-Doppelbindung ist nur sehr schwach.

Tabelle A.10a:  $^{13}\text{C}$ -Referenzdaten (Alkylamine, aufgenommen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

|                  | $\text{NC}$ | $\text{NCC}$ |
|------------------|-------------|--------------|
| $\text{MeNH}_2$  | 28,3        |              |
| $\text{EtNH}_2$  | 36,9        | 19,0         |
| $i\text{PrNH}_2$ | 43,0        | 26,5         |
| $t\text{BuNH}_2$ | 47,2        | 32,9         |
| $\text{PhNH}_2$  | 146,7 (C1)  | 115,1 (C2)   |
|                  | 129,3 (C3)  | 118,5 (C4)   |
| $\text{PhH}$     | 128,0       |              |

Tabelle A.10b:  $^{13}\text{C}$ -Referenzdaten (Trialkylborane)

|                        | $\text{BC}$ | $\text{BCC}$ |
|------------------------|-------------|--------------|
| $i\text{Pr}_3\text{B}$ | 20,5        | 17,8         |
| $t\text{Bu}_3\text{B}$ | 30,3        | 31,5         |

Einen besonderen Fall stellen die Phenylaminodialkylborane dar. Ganz allgemein werden Verbindungen des Typs PhX auf folgende Weisen bezüglich ihrer elektromagnetischen Eigenschaften beeinflusst<sup>(24)</sup>:

- \* Der mesomere Effekt wirkt sich substituentenabhängig vor allem in der Position C2 und C4 aus.
- \* Der induktive Effekt von X wirkt hauptsächlich auf C1 und C2
- \* Sterische Effekte sind überwiegend an  $\delta(C2)$  erkennbar.

Im Anilin, wo durch die planare Einstellung des  $p_z$ -Orbitals im  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoff zu den  $p_z$ -Orbitalen des Kohlenstoffringes der mesomere und induktive Effekt zum Tragen kommt, findet man daher im Vgl. zu Benzol in oben genannten Positionen entscheidende Veränderungen (siehe Tabelle A.10a). Seine  $^{13}C$ -Verschiebungen unterscheiden sich aber grundlegend von denen des Phenyls in den entsprechenden Aminodialkylboranen.

Die Zuordnung der Signale des Phenylrings wurde für diese Aminoborane nach obigen Gesichtspunkten getroffen:

- C1 unterscheidet sich (im Vgl. zum Anilin-C1) durch einen geringeren negativen induktiven Effekt des Substituenten (für  $R = ^iPr$  um 3 ppm, für  $R = ^tBu$  um 1,7 ppm hochfeldverschoben).
- C3 sollte kaum einen Einfluß durch Substituenten erfahren (im Vgl. zu Anilin resultiert eine Hochfeldverschiebung von 0,3 (für  $R = ^iPr$ ) und 0,5 ppm (für  $R = ^tBu$ ), im Vgl. zu Benzol eine Tieffeldverschiebung von 1,0 (für  $R = ^iPr$ ) und 0,8 ppm (für  $R = ^tBu$ ).

C2 sollte auf Grund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse im Vgl. zu Anilin die deutlichste Veränderung erfahren:

(für  $R = {}^i\text{Pr}$  tritt im Vgl. zu Anilin eine Entschirmung um 9,6 ppm auf

für  $R = {}^t\text{Bu}$  sogar um 13,5 ppm)

wird ebenfalls durch die veränderten Bindungsverhältnisse beeinflusst. Da aber keine zusätzlichen sterischen Effekte auftreten, sind die Differenzen zum Anilin nicht mehr so groß

(für  $R = {}^i\text{Pr}$  5,5 ppm, für  $R = {}^t\text{Bu}$  7,1 ppm Tieffeldverschiebung)

#### 2.2.4. ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren

$\text{Me}_2\text{BNR}'\text{H}$  und  $\text{Et}_2\text{BNR}'\text{H}$  wurden bereits in den sechziger Jahren eingehend  ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht <sup>(4)(5)</sup>.

In der Verbindungsreihe  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$  sollten die in der Nähe des B-Atoms stehenden H-Atome am ehesten eine Beeinflussung durch  $\text{R}'$  erfahren. Im Fall der Isopropylborane ist die Zuordnung zur  $\text{BCH}-(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe durch die Aufspaltung der Isopropylgruppe und durch die Überlagerung durch andere Signale nicht exakt zu ermitteln.

Die Daten der Tabellen A.11a-d zeigen, daß der Lösungsmiteleinfluß beträchtlich ist <sup>(25)</sup>. Um vergleichbare Meßbedingungen zu schaffen, wurde ein Amino-boran/Lösungsmittel-Verhältnis von 1:4 gewählt. Leider sind die aus der Literatur bekannten Daten für die Reihen der Dimethylboryl und Diethylborylamine sehr lückenhaft. Desweiteren sind sie

nicht auf gleiche Bedingungen standardisiert, so daß sie im Hinblick auf die geringen Verschiebungsunterschiede für Vergleiche nicht bedingungslos herangezogen werden können. Deshalb wurden die folgenden Betrachtungen auf die Verbindungen  $R_2BNR'H$  mit  $R = iPr, tBu$  beschränkt.

In Übereinstimmung mit den  $^{13}C$ -NMR-Spektren findet man auch in den  $^1H$ -NMR-Spektren der Aminoborane  $R_2BNR'H$  (Ausnahme  $tBu_2BNPhH$ ) zwei Signalsätze für die Gruppen R.

Wie man den Daten der Tabelle A.11a-d entnehmen kann, beeinflussen die verschiedenen Aminoreste  $\delta^1H$  nur wenig. Es gilt, daß mit zunehmendem Raumanspruch von R' die Protonen des B-ständigen Restes R entschirmt werden (Tabelle A.11c,d).

Die Aufspaltung der beiden Signalsätze für R beträgt, unabhängig vom sterischen Anspruch des Aminorestes R', in der Isopropyl- und Tert-butylborylreihe jeweils 0,11 ppm bzw. 0,13 ppm (Ausnahme  $R_2BNPhH$ ).

Tabelle A.11a:  $^1H$ -NMR-Daten von  $Me_2BNR'H$

|                     | Lsm.     | $-H_xB$   | $NH-CH_x-$ | $NH-CH_x-CH_y$ | $NH-$ |
|---------------------|----------|-----------|------------|----------------|-------|
| $Me_2BNH_2^{(5)}$   | $C_6H_6$ | 0,20      |            |                |       |
| $Me_2BNMeH^{(5)}$   |          | 0,20      |            |                |       |
|                     |          | 0,30      | 2,48 (5)   |                |       |
| $Me_2BN^iPrH^{(7)}$ |          | 0,20/0,03 | 3,53 (6,0) | 1,11           | 3,5   |

Tabelle A.11b:  $^1H$ -NMR-Daten von  $Et_2BNR'H$

|                   | Lsm.    | $H_3C-H_2C-B$ | $-H_2CB$ | $NH-CH_3$ |
|-------------------|---------|---------------|----------|-----------|
| $Et_2BNH_2^{(4)}$ | $CCl_4$ | 0,83          | 0,80     |           |
| $Et_2BNMeH^{(4)}$ | $CCl_4$ | 0,83          | 0,80     | 2,70      |

Tabelle A.11c:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BNR}^i\text{H}$

|                                            | Lsm                    | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC-B}$ | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC-B}$ | -HCB            | $\text{NH-CH}_x-$ | $\text{NH-CH}_x\text{-CH}_y$ | NH             |
|--------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------|------------------------------|----------------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BNH}_2^{(3)}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 0,91                                | 1,13                                |                 |                   |                              | 3,27           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$                | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 1,00 (6,4)                          | 0,88 (5,6)                          | 1,12/1,16 (6)   | 2,42 (dt; 6,1)    |                              | 3,55 (dt; 4,9) |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNEiH}$                | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 1,04 (5,9)                          | 0,94 (5,9)                          | 1,39-1,07 (5,9) | 2,82 (qt; 7,0)    | 0,84 (t; 7,0)                | 3,62           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNPrH}$                | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 1,07 (5,9)                          | 0,96 (5,9)                          | 1,53-1,10 (5,9) | 3,45 (mt; 6,1)    | 0,89 (dt; 6,1)               | 3,4            |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{BuH}^{(3)}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 0,98 (7,2)                          | 1,00 (7,2)                          | 1,43/1,70 (7,2) |                   | 1,26                         | 2,3            |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNPhH}$                | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 1,09 (6,1)                          | 1,05 (6,8)                          | 1,72-1,25 (6,8) | 7,38-7,06 (m)     |                              | 6,04           |

Tabelle A.11d:  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten von  $^t\text{Bu}_2\text{BNR}^i\text{H}$

|                                             | Lsm                      | $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-B}$ | $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-B}$ | $\text{NH-CH}_x-$ | $\text{NH-CH}_x\text{-CH}_y$ | NH   |
|---------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------------|------|
| $^t\text{Bu}_2\text{BNH}_2^{(10)}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$   | 0,98                               |                                    |                   |                              |      |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNMeH}^{(10)}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$   | 1,02                               | 0,95                               |                   |                              | 3,40 |
|                                             | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 1,09                               | 0,95                               | 2,59 (6,6)        |                              |      |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNEiH}$                 | $\text{C}_6\text{D}_6$   | 1,13                               | 1,00                               | 2,84 (dt; 6,4)    |                              |      |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNPrH}$                 | $\text{C}_6\text{D}_6$   | 1,16                               | 1,03                               | 2,99 (qt; 7,0)    | 0,86 (t; 7,0)                | 3,83 |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{BuH}^{(10)}$ | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 0,85                               | 1,03                               | 3,73 (mt; 6,1)    | 0,91 (dt; 6,1)               | 3,7  |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNPhH}$                 | $\text{C}_6\text{D}_6$   | 1,17                               |                                    |                   | 1,18                         |      |
|                                             | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 1,07                               |                                    | 7,20-7,14 (m)     |                              | 5,98 |
|                                             |                          |                                    |                                    | 7,31-7,21 (m)     |                              | 6,13 |

Tabelle A.12:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Bor-ständigen  $^i\text{Pr}$ - und  $^t\text{Bu}$ - Gruppen im Vergleich

| $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$ | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HCB}$ | $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CB}$ | $\Delta \delta_{\text{H}}$ |
|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| $\text{NH}_2$                   | 0,91                               | 0,98                              | 0,07                       |
| $\text{NMeH}$                   | 1,00                               | 1,02                              | 0,02                       |
|                                 | 0,88                               | 0,95                              | 0,07                       |
| $\text{NEtH}$                   | 1,04                               | 1,13                              | 0,09                       |
|                                 | 0,94                               | 1,00                              | 0,06                       |
| $\text{N}^i\text{PrH}$          | 1,07                               | 1,16                              | 0,09                       |
|                                 | 0,96                               | 1,03                              | 0,07                       |
| $\text{N}^i\text{BuH}$          | 1,00                               | nicht vergleichbar                |                            |
|                                 | 0,89                               |                                   |                            |
| $\text{NPhH}$                   | 1,09                               | 1,17                              | 0,08                       |
|                                 | 1,05                               |                                   | 0,12                       |

In Tabelle A.15 werden die Aminoreste näher betrachtet. Die Protonen der  $\alpha$ -ständigen C-Atome im N-ständigen Rest  $\text{R}'$  erfahren für  $\text{R} = ^t\text{Bu}$  gegenüber  $\text{R} = ^i\text{Pr}$  eine Entschirmung.

Die Referenzdaten der Amine (Tabelle A.13) wurden zwar nicht unter gleichen Bedingungen aufgenommen, trotzdem werden grundsätzliche Tendenzen deutlich (Tabelle A.14):

Die N-ständigen Reste  $\text{R}'$  der Aminoborane erfahren gegenüber den freien Aminen durch die verschiedenen Dialkylborylsubstituenten keine große Veränderung in den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten. Lediglich bei den Verbindungen  $\text{R}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  findet man für die Protonen am  $\alpha$ -C eine deutlichere Tieffeldverschiebung.

Tabelle A.13:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von Aminen (Referenzdaten)

| Amin                    | Lsm.           | $\text{NCH}_x$ | $\text{NCH}_x\text{-CH}_y$ |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------------------|
| $\text{HNMeH}$          | -              | 2,47           |                            |
| $\text{HNEtH}$          | -              | 2,74           | 1,10                       |
| $\text{HN}^i\text{PrH}$ | -              | 2,93 (sep)     | 0,98 (d)                   |
|                         | $\text{CCl}_4$ | 3,07 (6,0)     | 1,01                       |
| $\text{H}^t\text{BuH}$  | -              |                | 1,12                       |
| $\text{HNPhH}$          | -              | 7,18           |                            |

Tabelle A.14:  $\Delta^1\text{H} = \delta^1\text{H} (\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}) - \delta^1\text{H} (\text{H}_2\text{NR}')$

|                                      | $\text{N-CH}_x$ | $\text{N-CH}_x\text{-CH}_y$ |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| $\text{Me}_2\text{BNMeH}$            | 0,02            |                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$          | -0,05           |                             |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNMeH}$          | 0,12            |                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNEtH}$          | 0,08            | -0,26                       |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNEtH}$          | 0,25            | -0,24                       |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | 0,52            | -0,09                       |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | 0,80            | -0,07                       |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^t\text{BuH}$ |                 | 0,14                        |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNPhH}$          | 0,20 - 0,71     |                             |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNPhH}$          | 0,02 - 0,79     |                             |

Tabelle A.15:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der N-ständigen Organylgruppen von Aminoboranenn  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$

|                                                  | NCH <sub>3</sub> | Δ    |                                     |      |      |
|--------------------------------------------------|------------------|------|-------------------------------------|------|------|
| Me <sub>2</sub> BNMeH                            | 2,48 (d; 5,0)    | 0,17 |                                     |      | 3,65 |
| <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> BNMeH               | 2,42 (d; 6,1)    |      |                                     |      |      |
| <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> BNMeH               | 2,59 (d; 6,6)    |      |                                     |      |      |
|                                                  | NCH <sub>2</sub> | Δ    | NCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   | Δ    | NH   |
| <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> BNEtH               | 2,82 (qi; 7,0)   | 0,17 | 0,84 (t; 7,0)                       | 0,02 | 3,62 |
| <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> BNEtH               | 2,99 (qi; 7,0)   |      | 0,86 (t; 7,0)                       |      | 3,83 |
|                                                  | NCH              | Δ    | NCH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | Δ    | NH   |
| <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> BN <sup>i</sup> PrH | 3,45 (m; 6,1)    | 0,28 | 0,89 (d; 6,1)                       | 0,02 | 3,4  |
| <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> BN <sup>i</sup> PrH | 3,73 (m; 6,1)    |      | 0,91 (d; 6,1)                       |      | 3,7  |
|                                                  | NPh              |      |                                     |      | NH   |
| <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> BNPhH               | 7,38 - 7,06 m    |      |                                     |      | 6,04 |
| <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> BNPhH               | 7,20 - 7,14 m    |      |                                     |      | 5,98 |

Anmerkungen zu Tabelle A.15:

$\text{Me}_2\text{BNMeH}$  wurde in  $\text{C}_6\text{H}_6$  registriert, alle anderen Verbindungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die Verschiebungen werden in ppm angegeben, in Klammern stehen die Kopplungskonstanten - angegeben in Hz.

Für  $\text{R}_2\text{BN}^t\text{BuH}$  ist kein Vergleich möglich, da keine Daten für gleiches Lösungsmittel vorhanden sind; bzw. die Verbindungen in Lösungsmitteln mit stark unterschiedlichem Einfluß auf  $^1\text{H}$ -Verschiebungen vermessen wurden.

### 2.3. Infrarotspektren

Die IR-Bandenmuster der verschiedenen Monoaminodiisopropyl- und Di-tert-butylborane weisen keine deutlichen Unterscheidungsmerkmale auf. Sie werden hauptsächlich durch CH-, CC- und BC-Valenz- und Deformationsschwingungen geprägt, deren Absorptionsbanden in den einzelnen Verbindungen fast identische Werte aufweisen.

So liegt der Nutzen der IR-Daten weniger in der Vergleichbarkeit innerhalb der verschiedenen Aminoboran-Reihen, sondern mehr in der Referenz für die entsprechenden Derivate (siehe Kapitel B.1.3 und C.3.2).

Durch die Überlagerung mehrerer Banden verschiedenen Ursprungs gestaltet sich die Interpretation teilweise recht komplex. Die wichtigste Information sollte die Lage der BN-Streckschwingung liefern, deren Erwartungsbereich zwischen 1570 und 1170  $\text{cm}^{-1}$  bei den Aminoboranen liegt <sup>(18)-(21)</sup>. Aus ihr sollte man Rückschlüsse auf die Stärke der BN-Bindung und somit auf den Doppelbindungscharakter ziehen können. Nach der Gordi'schen Gleichung sollte mit zunehmender  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff die BN-Streckschwingungen zu höheren Wellenzahlen gehen. Doch kann diese Bande nur selten eindeutig bestimmt werden, da die meisten Substituenten der Aminoborane im gleichen Bereich intensive Absorptionen aufweisen. Da aus dem gleichen Grund <sup>10</sup>B-Schultern nicht erkennbar sind, können diese hier keine Hilfestellung geben.

Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, wurde deshalb auf die explizite Angabe der BN-Streckschwingungen verzichtet.

A 2950-2860  $\text{cm}^{-1}$  CH-Valenzschwingungen

Sie sind für die einzelnen Aminoborane nahezu identisch; doch fällt im Vgl. zu den Diisopropylboranen für die Di-tert-butylborane auf, daß hier noch eine höher frequente Bande dazukommt.

B 1490-1450  $\text{cm}^{-1}$  CH-Deformationsschwingungen

Mit zunehmender Größe von R' im  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$  wird erwartungsgemäß das Absorptionmuster in diesem Bereich komplexer. Darüberhinaus können sich hier auch Signale für die BN-Streckschwingungen befinden.

C 1390-1370  $\text{cm}^{-1}$  symmetrische  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung

D 1290-1100  $\text{cm}^{-1}$  asymmetrische  $\text{BC}_2$ -Schwingung

Diese beiden Bereiche C und D sind sehr bandenreich.

E 700-600  $\text{cm}^{-1}$  symmetrische  $\text{BC}_2$ -Schwingung

Diese Schwingungsbanden sind mit Ausnahme der Verbindungen  $\text{R}_2\text{BNPhH}$  sehr gut zu erkennen. Für die höherfrequentere der beiden Banden ist auch die  $^{10}\text{B}$ -Schulter (um  $15\text{-}20\text{ cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben) erkennbar.

Für die Aminoreste sind folgende Signale typisch:

F 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$  NH-Valenzschwingung

Diese Banden (für  $\text{NH}_2$  2 Banden, für  $\text{NRH}$  1 Bande) erlauben eine eindeutige Unterscheidung zwischen den einzelnen Aminoboranen.

Innerhalb der Aminodiisopropyl- und Aminodi-tert-butylborane ( $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$ ) verschieben sich mit zunehmender Größe von R' die Absorptionsbanden zu kleineren Wellenzahlen (eine

Ausnahme bildet wie immer  $R_2BN^tBuH$ ). bei gleichem N-ständigen Rest  $R'$  liegen die Banden für  $R = ^tBu$  jeweils bei höheren Absorptionsfrequenzen.

G 2820-2870  $cm^{-1}$  CH-Valenzschwingung für N-CH<sub>2</sub>-Gruppe

G'1600-1500  $cm^{-1}$  CH-Valenzschwingung für NC (aromat.)

Diese Signale sind im allgemeinen sehr intensitätsschwach.

H 1650-1560  $cm^{-1}$  NH-Deformationsschwingungen für NH<sub>2</sub>

H'1580-1490  $cm^{-1}$  NH-Deformationsschwingungen für NRH

während die Absorptionsbande für die NH<sub>2</sub>-Gruppe gut erkennbar ist, sind die  $\delta(NHR)$ -Banden meist schwach.

Tabelle A.16a: Ausgewählte IR-Banden der Aminoborane  
 $iPr_2BNR'H$

|               | $iPr_2BNH_2$ | $iPr_2BNMeH$ | $iPr_2BNEtH$ | $iPr_2BN^iPrH$ | $iPr_2BN^tBuH$ | $iPr_2BNPhH$ |
|---------------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|--------------|
| A             | 2940 s       | 2940 s       | 2940 s       | 2930 s         | 2950 s         | 2940 s       |
| $\nu$ (CH)    | 2900 s       | 2900 s       | 2890 s       |                |                | 2890 s       |
|               | 2860 s       | 2860 s       | 2870 s       | 2860 s         | 2860 s         | 2860 s       |
| B             |              |              |              |                |                |              |
| $\delta$ (CH) | 1465 s       | 1465 s       | 1495 s       | 1490 s         | 1490 s         | 1500 s       |
|               |              | 1450 m       | 1465 s       | 1465 s         | 1465 s         | 1465 s       |
|               |              |              | 1450 s       |                |                |              |
| E             | 675 w        | 685 m        | 690 m        | 690            | 685            | über-        |
| $\nu_s$ (BC)  | 655 w        | 625 m        | 630 w        | 630            | 685            | lagert       |
| F             | 3510 m       |              |              |                |                |              |
| $\nu$ (NH)    | 3430 m       | 3430 m       | 3410 m       | 3380 m         | 3395 m         | 3390 s       |
| H, H          |              |              |              |                |                |              |
| $\delta$ (NH) | 1610 s       | 1505 s       | 1510 s       | 1505 s         | 1500 m         |              |

Tabelle A.16b: Ausgewählte IR-Banden der Aminoborane  
 $t\text{Bu}_2\text{BNR}^1\text{H}$

|               | $t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$ | $t\text{Bu}_2\text{BNMeH}$ | $t\text{Bu}_2\text{BNEtH}$ | $t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | $t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{BuH}$ | $t\text{Bu}_2\text{BNPhH}$ |
|---------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| A             |                            | 2980 s                     | 2970 s                     | 2990 s                              | 3000 m                              | 2990 s                     |
| $\nu$ (CH)    | 2940 s                     | 2940 s                     | 2930 s                     | 2940 s                              | 2940 s                              | 2940 s                     |
|               |                            | 2890 s                     | 2890 s                     | 2980 s                              |                                     | 2890 s                     |
|               | 2860 s                     | 2860 s                     | 2860 s                     | 2860 s                              | 2860 s                              | 2860                       |
| B             | 1480 s                     | 1480 m                     | 1480 s                     | 1480 s                              | 1480 m                              | 1480 s                     |
| $\delta$ (CH) |                            |                            | 1445 m                     | 1465 m                              |                                     | 1465 s                     |
|               |                            |                            |                            | 1445 m                              |                                     | 1440 s                     |
| E             | 683 m                      | 695 m                      | 695 m                      | 705 m                               | 700 m                               | 695 m                      |
| $\nu_s$ (BC)  |                            | 630 w                      | 635 w                      | 645 w                               | 615 w                               | 620 w                      |
| F             | 3520 m                     | 3440 m                     | 3420 m                     | 3400                                | 3430                                | 3400                       |
| $\nu$ (NH)    | 3440 m                     |                            |                            |                                     |                                     |                            |
| H, H          |                            |                            |                            |                                     |                                     |                            |
| $\delta$ (NH) |                            | 1510 s                     | 1500 s                     | 1505 s                              | 1520 m                              | 1500                       |

Tabelle A.16c: Charakteristische Banden der Verbindung  
 $\text{R}_2\text{BNPhH}$

| Verbindung                 | $\nu$ (CH) | $\nu$ (C = C) | $\delta$ (CH) |
|----------------------------|------------|---------------|---------------|
| $t\text{Pr}_2\text{BNPhH}$ | 3050 m     | 1595 s        | 755 s         |
|                            |            |               | 695 s         |
| $t\text{Bu}_2\text{BNPhH}$ | 3090 w     | 1605 s        | 755 s         |
|                            | 3060 w     |               | 700 s         |
|                            | 3040 w     | 1595 s        |               |

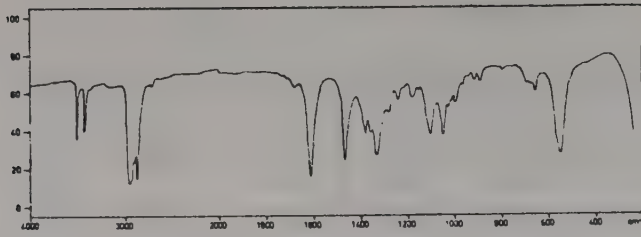


Abb. A.3: IR-Spektrum von  $i\text{Pr}_2\text{BNH}_2$

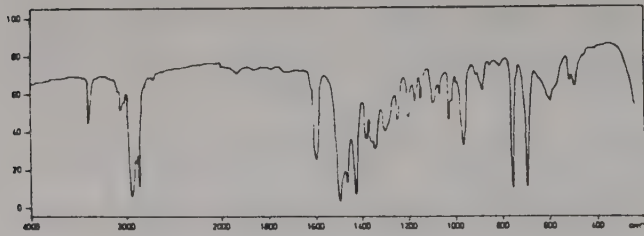


Abb. A.4: IR-Spektrum von  $i\text{Pr}_2\text{BNPhH}$

## 2.4 Massenspektren

Die Massenspektren, die mit Ionisierungsenergien von 70 eV aufgenommen werden, zeigen für alle Aminoborane ein relativ einheitliches Zefallsmuster. Tabelle A.16 gibt in einer kurzen Zusammenstellung charakteristische Bruchstücke und die zugehörigen relativen Intensitäten an.

Tabelle A.17: **Charakteristische Bruchstücke ausgewählter Monoorganylaminodialkylborane (70 eV)**  
In Klammern sind die relativen Intensitäten der einzelnen Bruchstücke angegeben

| $^1\text{Pr}_2\text{BNEtH}$ | $^1\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | $^1\text{Pr}_2\text{BNPhH}$ |
|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| M (60)                      | M (20)                               | M (62)                      |
| M-15 (2)                    | M-15 (6)                             |                             |
| M-43 (100)                  | M-43 (60)                            | M-43 (62)                   |
| M-43 (83)<br>-28            | M-43 (100)<br>-28                    | M-43 (100)<br>-28           |
|                             |                                      | PhNH <sub>2</sub> (16)      |
|                             |                                      | Ph (20)                     |

| $^1\text{Bu}_2\text{BNEtH}$ | $^1\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | $^1\text{Bu}_2\text{BNPhH}$ |
|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| M (20)                      | M (1)                                | M (10)                      |
| M-15 (1)                    | M-15 (0,5)                           |                             |
| M-57 (100)                  | M-57 (86)                            | M-57 (46)                   |
| M-57 (55)<br>-42            | M-57 (100)<br>-42                    | M-57 (100)<br>-42           |
|                             |                                      | PhNH <sub>2</sub> (13)      |
|                             |                                      | Ph (10)                     |

Bei allen untersuchten Verbindungen tritt der Molekülpeak  $M^+$  auf, dessen Intensität von der Größe und Verzweigung der Reste R (B-ständig) und R' (N-ständig) abhängt. Während  $M^+$  für  ${}^i\text{Pr}_2\text{BNEtH}$  eine relative Intensität von 60 % (bezogen auf den Basispeak) aufweist, zeigt  $M^+$  von  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  nur noch eine Intensität von 1 %.

Ferner zeigt sich die BN-Bindung als stabilste Bindung innerhalb eines Moleküls. Es gibt nur wenige Bruchstücke, die auf eine BN-Spaltung zurückgehen. Vorzugsweise brechen BC-Bindungen. In den Aminoboranen mit einem kleineren Rest R' wie  $\text{R}_2\text{BNEtH}$  ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$ ) stellen die Bruchstücke M-R den Basispeak dar. Bei Verbindungen mit größeren N-ständigen Resten R' spaltet sich in zunehmendem Maß zusätzlich Ethen (bei  ${}^i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$ ) bzw. Propen (bei  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$ ) ab. Diese Fragmentierung führt zu den M-43-28 in den Verbindungen  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  und  ${}^i\text{Pr}_2\text{BNPhH}$  bzw. M-57-42 in den Verbindungen  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  und  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNPhH}$ . Diese Fragmentierungen werden durch metastabile Peaks belegt (Tabelle A.18):

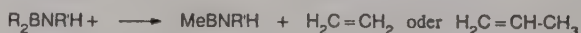


Tabelle A.18: Metastabile Peaks in den Massenspektren der Aminoborane

| Verbindung                             | $m^*$ | M-43 (Mu) | M-43-28 (T) |
|----------------------------------------|-------|-----------|-------------|
| ${}^i\text{Pr}_2\text{BNEtH}$          | 50    | 98        | 70          |
| ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | 63    | 112       | 84          |
| ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{BuH}$ | 95,4  | 146       | 118         |

| Verbindung                           | $m^*$ | M-57 (Mu) | M-57-42 (T) |
|--------------------------------------|-------|-----------|-------------|
| $^1\text{Bu}_2\text{BNEtH}$          | 43,75 | 112       | 70          |
| $^1\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | 56    | 126       | 84          |
| $^1\text{Bu}_2\text{BN}^t\text{BuH}$ | 87    | 169       | 118         |

berechnet nach  $m^* = T^2/\text{Mu}$

Diese CC-Spaltungen erfolgen bevorzugt am B-ständigen Rest R; denn die Fragmentierungen der Moleküle  $\text{R}_2\text{BNPhH}$  zeigen relativ wenig Phenyl- und Phenylfolgebruchstücke.

Daneben treten natürlich die typischen Bruchstücke der Isopropyl- und Tert-butylreste auf, deren Intensitäten auf Grund von Überlagerungen oft schwer zu bestimmen sind:

26 ( $\text{C}_2\text{H}_6^+$ ) 27 ( $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ) 28 ( $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ) 29 ( $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ) 39 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ )  
 40 ( $\text{C}_3\text{H}_4^+$ ) 41 ( $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ) 42 ( $\text{C}_3\text{H}_6^+$ ) 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ) 55 ( $\text{C}_4\text{H}_7^+$ )  
 56 ( $\text{C}_4\text{H}_8^+$ ) 75 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ )

Für die größeren Bruchstücke stimmen die berechneten Isotopenmuster gut mit den experimentellen überein. Abb. A.5 enthält einige ausgewählte Beispiele.

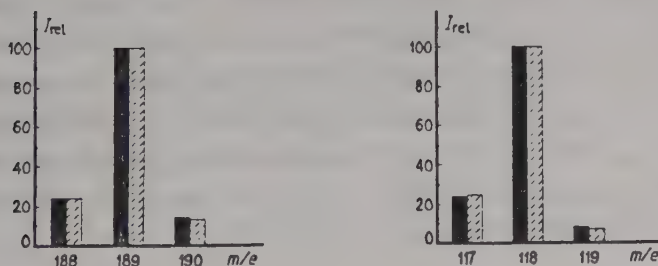


Abb. A.5: Vergleich berechneter (■) und gefundener (▨) Isotopenmuster für M und MeBNPhH von  $^1\text{Pr}_2\text{BNPhH}$

### 3. Aminodiarylborane

Aminoborane  $R_2BNR'R''$  mit aromatischen B-ständigen Resten wie Phenyl, Mesityl und Supermesityl sind z.T. schon länger bekannt <sup>(15)(27)(28)(29)(9)</sup>; dies gilt insbesondere für Verbindungen mit Dialkylamino-Gruppen <sup>(26)</sup> <sup>(16)</sup>. 9-Amino-9-borafluorene  $BfNR'H$  sind dagegen kaum bekannt. Durch die Fixierung der beiden Sechs-Ringe in eine Ebene (über die Verbrückung der "ortho"-Kohlenstoffe) sollten aber gerade diese Verbindungen interessante Unterschiede zu entsprechenden Diphenylboranen aufweisen.

Die Aminoborane  $R_2BNR'H$  zeichnen sich durch ihre Tendenz zur Dimerisierung aus. Dies gilt insbesondere für Verbindungen mit kleinen Resten am Bor- und Stickstoff-Atom, vor allem mit  $R = Me, Et$  und  $R' = Me, H$ . Besonders ausgeprägt ist die Dimerisierungserscheinung bei Aminoboranen in denen das Bor-Atom Teil eines Heterocyclus ist.

Die bekannteste nichtaromatische Verbindung ist dabei das dimere 9-Borabicyclo-[3.3.1]-nonan. Unter den aromatisch substituierten Aminoboranen wird das Aminodiphenylboran  $[Ph_2BNH_2]_2$  als dimer beschrieben, während das N-Methylaminodiphenylboran  $Ph_2BNMeH/[Ph_2BNMeH]_2$  zunächst monomer anfällt, und erst durch Alterung in die dimere Form übergeht <sup>(29)</sup>. Vergrößert man den N-ständigen Rest ( $R' = iPr, nBu, sBu, tBu$ ), so bleibt die monomere Form der Aminoborane stabil <sup>(9)</sup>. Ebenso trägt auch eine weitere sterische Belastung an den Phenylringen zur Stabilisierung der monomeren Form bei ( $Mes_2BNH_2$  und  $Mes_2BNMeH$ )<sup>(25)</sup>.

Die erwähnten monomeren Aminoborane zeigen Rotationshinderung um die BN-Achsen. Der damit aufgezeigte Doppelbindungscharakter wird durch die  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte (40-47 ppm) gestützt. Arylgruppen weichen dem sterischen Zwang durch Verdrillung um die zugehörige BC-Bindung aus und sorgen so für sterische Entlastung.

Beim Verbindungstyp  $\text{Mes}_2\text{BNR}'\text{H}$  mit  $\text{R}' = \text{Me}, {}^i\text{Pr}, \text{Ph}$  verbleibt ein Mesitylring in der  $\text{C}_2\text{BN}$ -Ebene, während sich der zweite Mesitylring nahezu orthogonal dazu einstellt (Abb. A.6)<sup>(27)</sup>.

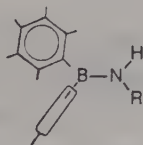
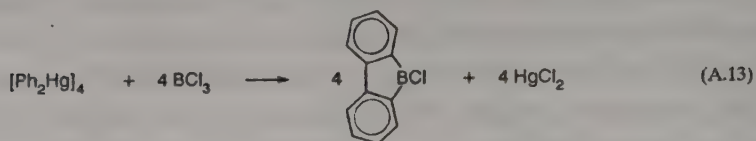


Abb.A.6:  $\text{Mes}_2\text{BNR}'\text{H}$

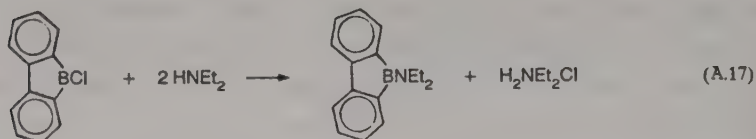
Für monomere Verbindungen  $\text{Ph}_2\text{BNR}'\text{H}$  erwartet man eine gleichartige Verdrillung beider Phenylringe um die BC-Bindungen.

Im 9-Borafluoren-System haben die Sechsringe natürlich keine Möglichkeit, sich um die CB-Bindungen zu verdrillen. Sie könnten somit also eine Überlappung der  $p_z$ -Orbitale der Kohlenstoffe mit dem  $p_z$ -Orbital des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Bors und evtl. auch Stickstoffs gewährleisten, was sich in einem verstärkten Doppelbindungscharakter zwischen B und N zeigen sollte ( $\delta^{11}\text{B}$ -Verschiebungen sollten bei höherem Feld liegen).

C.K. Narula et al. fanden in Reaktion (A.13) einen einfachen Zugang zum 9-Chloro-9-borafluoren <sup>(30)</sup>.



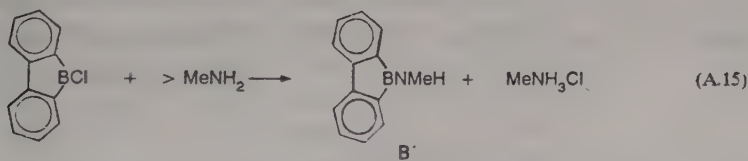
9-Chloro-9-borafluoren stellt eine Schlüsselverbindung für weitere Derivate, so auch der 9-Amino-9-borafluorene dar; der erste Vertreter, das 9-Diethylamino-9-borafluoren wurde nach (A.14) erhalten. <sup>(30)</sup>



BfI<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub> ist monomer ( $\delta^{11}\text{B} = 38,5$  ppm) und in Hexan gut löslich. Wenn jedoch diese Verbindung längere Zeit in Lösung stehen bleibt oder isoliert wird, löst sie sich in Hexan, Toluol und Methylenchlorid sehr schlecht. Dies legt nahe, daß die Substanz allmählich dimerisiert.

### 3.1. 9-Methylamino-9-borafluoren

Da sowohl 9-Diethylamino-9-borafluoren<sup>(30)</sup> als auch beispielsweise  $\text{Ph}_2\text{BN}^i\text{PrH}^{(9)}$  ohne zusätzliche Hilfsbase aus den entsprechenden Chlorverbindungen dargestellt wurden, wurde zur Synthese von 9-Methylamino-9-borafluoren diese Methode gewählt (A.15).



Dabei fiel kein hexanlösliches Produkt an; sondern nur ein amorphes, weißes Pulver A. Dieses war in Pentan, Hexan, Benzol, Toluol, Methylenchlorid oder THF schwerlöslich, so daß alle NMR-Spektren in  $\text{d}_6$ -DMSO aufgenommen werden mußten (Tabelle A.19). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weist für A auf ein vierfach koordiniertes Bor hin ( $\delta^{11}\text{B} = 1,5 \text{ ppm}$ ), die Elementaranalyse (C,H,N) belegt die Summenformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BClN}_2$ . Daraus ergibt sich bereits, daß es sich um das Salz A' handeln muß.

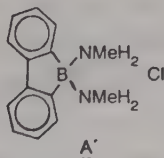


Tabelle A.19: NMR-Daten von A (A.19) und B (A.20)

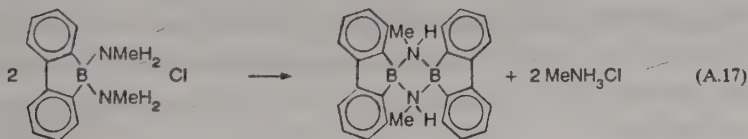
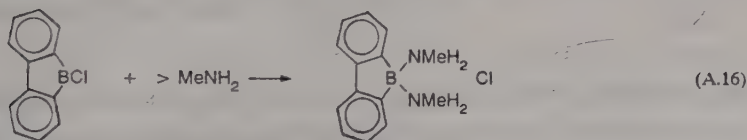
|                                              | BfINMeH·H <sub>2</sub> NMeCl <u>A</u>                                                                                     | BfINMeH·H <sub>2</sub> NMeCl subl. <u>B</u>                                                               |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\delta^{11}\text{B}$ (d <sub>6</sub> -DMSO) | 1,5 ppm ( $h_{1/2}$ =970 Hz)                                                                                              | 7,7 ppm ( $h_{1/2}$ =835 Hz)                                                                              |
| $\delta^{1}\text{H}$ (d <sub>6</sub> -DMSO)  | 7,78-6,88 (m)<br>2,19 (d; J=7,6 Hz)                                                                                       | 7,71-7,08 (m)<br>2,17 (s)                                                                                 |
| $\delta^{13}\text{C}$ (d <sub>6</sub> -DMSO) | 149,3 148,1 (C6)<br>131,1 129,9 (C2)<br>128,3 (C3)*<br>126,4 125,7 (C4)*<br>119,2 118,3 (C5)<br>27,1 NCH3<br>24,9 MeNH3Cl | 149,3 148,1 (C6)<br>131,1 129,9 (C2)<br>128,3 (C3)*<br>126,4 125,7 (C4)*<br>119,1 118,3 (C5)<br>27,1 NCH3 |

\* nicht eindeutig zuzuordnen

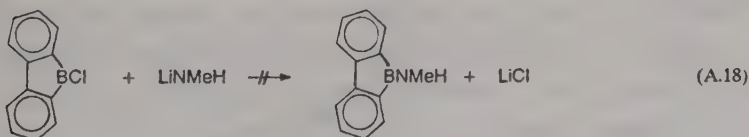
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von A fallen jedoch zwei Sätze von Signalen für den Sechsring des 9-Borafluorenyls auf, wobei Satz II aus Signalen wesentlich geringerer Intensität besteht; für das Produkt B fallen die Signale des Satzes II etwas intensiver aus. So könnten die Verschiebungen von I der Verbindung A' zugrunde liegen, die des Satzes II der dimeren Verbindung von B'; denn die Elementaranalyse von B deutet auf ein Gemisch von A' und B' hin. Zudem kann das Dimere von B' zwei Stereoisomere enthalten. Im Massenspektrum von A stellt das Signal von BfINMeH sowohl den Basispeak als auch das höchste m/e-Verhältnis.

Aus der Summe der Meßergebnisse kann man also folgendes sagen:

Bei der Umsetzung von 9-Chloro-9-borafluoren mit  $\text{MeNH}_2$  entsteht zunächst das Boronium-Salz A' (A.16). Durch sorgfältiges Sublimieren von A' kann  $\text{MeNH}_3\text{Cl}$  abgespalten und im Vakuum von dimerem  $[\text{BflNMeH}]_2$  abgetrennt werden (A.17). Der im Massenspektrum gefundene Molekülpeak  $m/e = 193$ , sollte laut Isotopenmuster vom in der Gasphase monomer vorliegenden  $\text{BflNMeH}$  stammen.



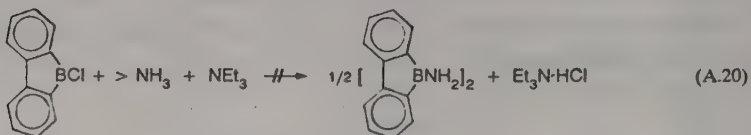
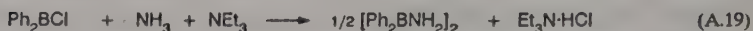
Ferner wurde versucht, 9-Methylamino-9-borafluoren nach (A.18) zu erhalten.



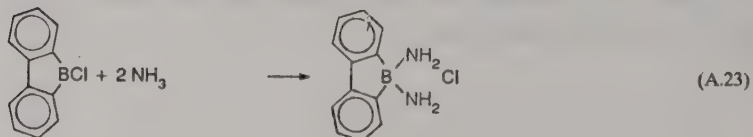
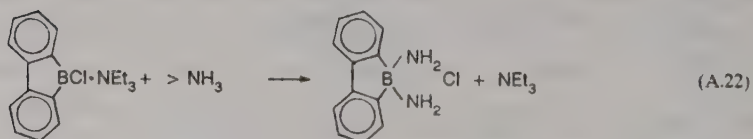
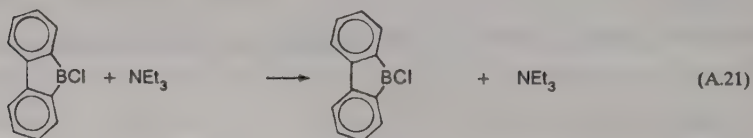
Die Tendenz des Bors hier eine 4-fach-Koordination zu bevorzugen, ist vermutlich der Grund, warum diese Reaktion nicht eindeutig verläuft.

### 3.2. 9-Amino-9-borafluoren

Dimeres Aminodiphenylboran  $[\text{Ph}_2\text{BNH}_2]_2$  erhält man nach Gleichung (A.19)<sup>(28)</sup>. Da  $[\text{Ph}_2\text{BNH}_2]_2$  in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich ist, kann es leicht von  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$  abgetrennt werden.



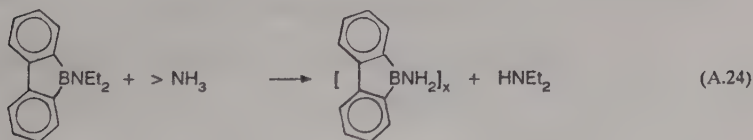
Der analoge Versuch mit 9-Chlor-9-borafluoren verläuft nicht gemäß (A.20); dh.  $\text{NEt}_3$  ist nicht in der Lage,  $\text{HCl}$  aus dem Boronium-Salz abzuspalten. Triethylamin greift zwar zunächst in die Reaktion ein, indem es mit 9-Chlor-9-borafluoren ein Addukt bildet, dann aber von Ammoniak verdrängt wird (A.21) (A.22).



Zur Kontrolle wurde 9-Chlor-9-borafluoren ohne Triethylamin mit nichtstöchiometrischen Mengen an  $\text{NH}_3$  nach (A.23) umgesetzt. Dabei fällt A quantitativ an.

Die NMR-Spektren zeigen, daß es sich in Versuch (A.22) und (A.23) jeweils um das gleiche Produkt handelt. Dementsprechend sind auch die Massen- und Infrarotspektren identisch. Ähnlich wie bei 9-Bfl(NMeH) $_2$ Cl wird im Massenspektrometer auch von 9-Bfl(NH $_2$ ) $_2$ Cl leicht das Ammonium-Salz (NH $_4$ Cl) abgespalten, wodurch der höchstzahlige Peak (zugleich Basispeak) von 9-BflNH $_2$  gebildet wird.

Da eine Ammoniumchloridentfernung durch Sublimation relativ langwierig und oft unvollständig ist, sollte die Bildung des Boronium-Salzes von vornherein umgangen werden. Für die Darstellung von 9-BflNH $_2$  bot sich die Transaminierung von 9-Diethylamino-9-borafluoren an (A.24).



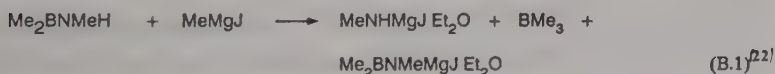
In einem ersten Versuch wurde das nach Literaturvorschrift<sup>(30)</sup> dargestellte 9-BflNEt $_2$  nicht isoliert, sondern in der Reaktionslösung (nach Abtrennen vom Nebenprodukt Et $_2$ NHCl) durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak umgesetzt. Hierbei entstand nur eine geringe Menge Produkt. In einem zweiten Versuch wurde isoliertes 9-BflNEt $_2$  eingesetzt, das dann in Hexan nicht mehr löslich war (vermutlich dimerisiert). Trotzdem reagierte es fast vollständig mit Ammoniak ab.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die dimere Verbindung  $[9\text{-BflNH}_2]_2$  entstand. Im Massenspektrum wird der Basispeak wiederum von  $9\text{-BflNH}_2$  gestellt. Ferner konnten geringe Mengen an  $9\text{-BflNET}_2$  (laut  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ca 3 %) nachgewiesen werden.

## B N-METALLIERTE AMINOBORANE

Unter den N-metallierten Aminoborane sind die N-Lithioaminoborane am bekanntesten. Nachdem sie bereits in den sechziger Jahren<sup>(4)</sup> in situ eingesetzt wurden, gelang es in den siebziger Jahren H. Fußstetter<sup>(22)</sup> diese Verbindungen zu isolieren. Seit diesen Arbeiten gestaltete sich die Darstellung der N-Lithioaminoborane relativ einfach, wie die Ergebnisse in Kapitel B.1 zeigen.

Im Gegensatz dazu verliefen Versuche von H. Fußstetter und H. Prigge<sup>(3)</sup>, Aminoborane mit schwereren Metallen oder deren Verbindungen zu metallieren, stets negativ. Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{BNMeH}$  bzw.  $^t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$  mit K oder Na/K-Legierung führten zu keinen definitiven Verbindungen. Für die Produkte der Reaktion (B.1) gibt es spektroskopische Hinweise, sie wurden aber nicht eindeutig gekennzeichnet.



Demgegenüber verliefen Transmetallierungsreaktionen von N-Lithioaminoborane mit verschiedenen Metallverbindungen erfolgreicher. Allerdings sind die meisten Verbindungen so empfindlich, daß sie entweder nicht isoliert werden konnten, oder sich durch Reaktion mit Licht NMR-Messungen entzogen.

Während H. Fußstetter durch doppelte Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{BNMeLi}$  mit Halogeniden des Silicium, Zinn, Quecksilber und Kupfer definierte Verbindungen erhielt ( $(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{SiMe}_2$  1,  $(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{Sn}$  2,  $(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{Hg}$  3,

( $\text{Me}_2\text{BNMe}$ ) $_2\text{HgMe}$  4, ( $\text{Me}_2\text{BNMe}$ ) Cu ) 5, gelang es H. Prigge<sup>(31)</sup> mit der sperrigen Verbindung  $^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$  nicht, analoge Produkte zu isolieren. Als einzig stabiles Produkt erwies sich die flüssige Siliciumverbindung 1, die Zinnverbindung 2 konnte nicht isoliert werden. Die kristallinen Verbindungen aus 3, 4 und 5 erwiesen sich als lichtempfindlich, indem sie sich unter Metallabscheidung zersetzten.

Auf Grund dieser Erfahrungen sollten auch andere Metallverbindungen eingesetzt werden, die zu eindeutigen Reaktionen neigen und zu stabileren Verbindungen führen sollten. Darüberhinaus wurde zunächst das Gewicht auf die etwas weniger sterisch belasteten Verbindungen  $^i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  und  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  als Ausgangssubstanz für Transmetallierungsreaktionen gelegt.

### 1. N-Lithiierte Aminoborane

N-Lithiierte Aminoborane bilden eine Grundlage zur Synthese von N-funktionellen Aminoboranen, insbesondere zur Darstellung von Diborylaminen.

Wie Organyllithioamide wurden diese Verbindungen meist in situ eingesetzt, wobei man von einer quantitativen Umsetzung von Metallierungsreagenz und Aminoboran ausging. Untersuchungen von H. Fußstetter<sup>(22)</sup> an  $\text{Me}_2\text{BNMeH/RLi}$  zeigen jedoch, daß der Reaktionsverlauf nicht ohne Nebenreaktionen zu  $\text{Me}_2\text{BNMeLi}$  führt. Qualitativ und quantitativ waren die Nebenprodukte stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. So traten Organylborate, Trialkylborane und Borazine auf. Größte Ausbeute und Reinheit wurde bei Umsetzung des Amino-

borans mit  $^t\text{BuLi}$  in Pentan bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erzielt; das Produkt konnte als weißes, amorphes Pulver isoliert werden. Der tert-Butylrest im  $^t\text{BuLi}$  ist so sperrig, daß er nicht mehr am elektrophilen Bor-Atom angreifen kann, und somit Nebenprodukte weitgehend vermieden werden.



Entsprechend stellte H.Prigge<sup>(3)</sup> fest, daß durch Vergrößerung der B-ständigen Reste R die Bildung von Nebenprodukten aus den gleichen Gründen nahezu ausgeschlossen werden kann. Bei der Umsetzung von  $^t\text{Bu}_2\text{BNMeH}$  mit  $^t\text{BuLi}$  in Hexan bei  $60-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte sie Ausbeuten bis zu 95 % erzielen. Vermutlich dissoziiert das bei RT tetramer vorliegende  $^t\text{BuLi}$  bei höheren Temperaturen teilweise und reagiert dadurch besser ab. Somit galt es, durch Variation der Gruppen R am Bor-, Stickstoff- und Lithium die Grenzen abzustecken unter denen man noch eine glatte N-Metallierung von Aminoboranen erreichen kann.

### 1.1. Darstellung der N-Lithioaminoborane

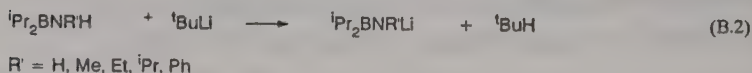
In Übereinstimmung mit vorausgegangenen Arbeiten<sup>(22)(3)</sup> verwendet man bei der Darstellung der N-Lithioaminoborane zweckmäßig Hexan oder Pentan als Lösungsmittel und  $^t\text{BuLi}$  als Lithiierungsmittel, um Nebenprodukte weitgehend zu vermeiden. Ferner ist der Einsatz reiner, isolierter N-Lithioaminoborane zweckmäßig, da nur so die Einhaltung einer exakten Stöchiometrie bei Folgereaktionen möglich

ist, einer Voraussetzung um die Bildung von Nebenprodukten, z.B. bei der Synthese von Diborylaminen (siehe Kapitel C) auszuschließen.

Obwohl einige der Salze gut auskristallisieren, war es nicht möglich, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Beim Trocknen "verwittern" oder zerfallen sie zu Pulver bzw. es treten Verfärbungen auf (bei  $R_2BNPhH$ ).

#### 1.1.1. N-Lithioaminodiisopropylborane

Die Verbindungen  ${}^iPr_2BNR'Li$  mit  $R' = H, Me, Et, {}^iPr, Ph$  ließen sich alle nach Gleichung (B.2) darstellen. Dazu wurde  ${}^tBuLi$  in Pentan/Hexan bei 60-70 °C vorgelegt und die entsprechende Aminoboranlösung zugefügt. An der Gasentwicklung ( ${}^tBuH$ ) kann Reaktionsbeginn und -ende beobachtet werden.



Ausbeute und Reinheit werden nicht nur von der Güte der Ausgangsverbindungen bestimmt, sondern auch in erheblichem Maße von der Löslichkeit und der Empfindlichkeit der einzelnen Produkte.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Di-tert-butylverbindungen sind die N-Lithioaminodiisopropylborane in Hexan oder Pentan besser löslich. I.a. kann man bei der Lithiierung von einer quantitativen Umsetzung ausgehen. Geringere Aubeuten beruhen auf Isolierungsproblemen.

${}^i\text{Pr}_2\text{BNHLi}^{(3)}$  ist die in dieser Reihe am schwersten in Pentan lösliche Verbindung. Sie wurde in über 80proz. Ausbeute isoliert.

${}^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  zeichnet sich durch eine relativ gute Löslichkeit in Hexan und Pentan aus; in Toluol ist es sehr gut löslich. Beim Abkühlen hinreichend konzentrierter Lösungen fällt die Verbindung aus; man erreicht so Ausbeuten bis zu 75 %.

${}^i\text{Pr}_2\text{BNETLi}$  ließ sich nur als harzartige zähe Masse isolieren. Es wurde deshalb in situ eingesetzt (siehe Kapitel C.2.1.7.).

Das sehr gut in Pentan und Hexan lösliche  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrLi}$  muß zur Reinigung mehrfach umkristallisiert werden. Dies hat Ausbeuteverluste zur Folge, die aber nicht auf Nebenprodukte zurückzuführen sind.

${}^i\text{Pr}_2\text{BN}^t\text{BuH}$  ließ sich nicht mehr lithieren (B.3). Es war bei der Umsetzung weder eine Gasentwicklung, noch eine Bildung von schwerlöslichem Niederschlag zu beobachten. Ein  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstands (nach Abziehen des Lösungsmittels) zeigte die "Zerstörung" der Ausgangssubstanz  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}^t\text{BuH}$  in zahlreiche weitere Produkte, deren Intensität auf Grund von Trennschwierigkeiten nicht eindeutig bestimmt werden konnte. U.a. entstehen verschiedenen Borazine.



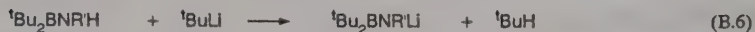
${}^i\text{Pr}_2\text{BNPhLi}$  stellt die empfindlichste Verbindung in dieser Reihe dar. Es kristallisiert aus Pentan, Hexan oder Benzol in farblosen Nadeln, die sich jedoch auch bei sorgfältigem Hantieren schnell mit einer braunen Schicht überziehen.

### 1.1.2. N-Lithioaminodi-tert-butylborane

Die Darstellung von N-Lithioaminodi-tert-butylboranen ist im Vergleich zu den N-Lithioaminodiisopropylboranen schwieriger, da die tert-Butylgruppen den Carbanion-Angriff auf das NH-Proton erschweren. Daher gelingt die Metallierung von  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$  im Falle von  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  und  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}^t\text{BuH}$  nicht mehr.



Die Verbindungen  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{Li}$  ( $\text{R}' = \text{H, Me, Et, Ph}$ ) erhält man jedoch gemäß (B.6) bei 60-70 °C in Pentan/Hexan.



$\text{R}' = \text{H, Me, Et, Ph}$

Ausbeute und Reinheit der Metallierungsprodukte hängen von der Güte der Ausgangsstoffe sowie von der Löslichkeit der Produkte ab.

${}^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}^{(3)}$  ist in Pentan und Hexan nahezu unlöslich und fällt bei der Reaktion aus der heißen Lösung sofort aus. Ausbeuten von 95 % sind leicht erreichbar. Im Gegensatz zu  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNMeH}$  läßt sich  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$  auch durch  ${}^n\text{BuLi}$  nahezu nebenproduktfrei lithiieren.

${}^t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}^{(3)}$  ist in unpolaren Lösungsmitteln schwer löslich. Die N-ständige Methylgruppe drängt sterisch wenig anspruchsvolle Carbanionen der Metallierungsreagenzien an das elektrophile Bor, und verursacht damit die Bildung zahlreicher Nebenprodukte wie z.B. Borate.  ${}^n\text{BuLi}$  ist hier somit als Metallierungsreagens nicht einsetzbar. Bei geeigneter

Reaktionsführung mit  $t\text{BuLi}$  konnte die Ausbeute auf 89 % gesteigert werden.

Reines  $t\text{Bu}_2\text{BNEtLi}$  war wie die analoge Diisopropylverbindung nicht isolierbar. Es wurde daher nur die Suspension in Pentan eingesetzt und mit  $\text{Et}_2\text{BCl}$  zum entsprechenden Diborylamin derivatisiert (siehe Kapitel C.2.1.8.)

$t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  ließ sich wie bereits erwähnt, nicht lithiieren. Da sich die NMR-Daten der N-metallierten Verbindungen nur wenig von den Edukten unterscheiden, müssen Folgeumsetzungen zeigen, ob eine N-Metallierung stattgefunden hat oder nicht. Im vorliegenden Fall führt die Umsetzung des Reaktionsgemisches ( $t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  und  $t\text{BuLi}$ ) mit  $\text{Et}_2\text{BCl}$  nicht zum Diborylamin  $t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrBEt}_2$ , sondern zu  $\text{Et}_{3-n}\text{B}^t\text{Bu}_n$ -Boranen. Ferner konnte das unveränderte Edukt  $t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  isoliert werden. Somit ist eine N-Metallierung auszuschließen.

$t\text{Bu}_2\text{BNPhLi}$  läßt sich zwar darstellen; jedoch ist diese Verbindung so empfindlich, daß keine reine Fraktion erhalten werden konnte.

## 1.2. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Auf Grund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit und der teilweise schlechten Löslichkeit der Lithiumsalze ist nicht nur die Probenvorbereitung schwierig, sondern auch das Registrieren guter NMR-Spektren.

### 1.2.1. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren

$\delta^{11}\text{B}$ -Werte der N-Lithiodialkylaminoborane (Tabelle B.1) unterscheiden sich von den entsprechenden Aminoboranen nur wenig. Von  $^1\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  abgesehen sind die  $^{11}\text{B}$ -Kerne um 0 bis 1 ppm schlechter abgeschirmt; d.h. die Veränderungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Charakteristisch sind aber im Vergleich mit Aminoboranen die wesentlich größeren Halbhöhenbreiten.

Für die schlecht löslichen Lithium-Salze müssen allerdings "Fehldiagnosen" miteinkalkuliert werden. Wie bereits erwähnt ist es relativ schwierig, diese Substanzen ohne Veränderungen in Probenröhrchen einzufüllen, so daß ein gewisser Anteil an Amin (Hydrolyseprodukt) a priori nicht ausgeschlossen werden kann. Durch die geringe Löslichkeit ist das Signal der Lithium-Salze im Vergleich zur wirklichen Substanzmenge relativ intensitätsschwach, während das gut lösliche Aminoboran zu sehr intensiven Signalen führt. So kann wegen der geringen Verschiebungsdifferenz der beiden Substanzen das Signal des Lithium-Salzes von dem des Aminoborans überdeckt werden. Bei geringer Verunreinigung beobachtet man eine Unsymmetrie des Signals, bei etwas mehr

Hydrolyseprodukt verschwindet eine "potentielle Schulter" im Rauschen.

Die NMR-Daten von  $t\text{Bu}_2\text{BNHLi}^{(3)}$  und  $t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}^{(3)}$  gehen, da die Halbhöhenbreite sehr gering ist, wahrscheinlich auf die Aminoborane zurück.

Tabelle B.1:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von N-Lithioaminoboranen und Aminoboranen

| Verb.                                | X = Li                 |                       |           | X = H                  |                       |           |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------|------------------------|-----------------------|-----------|
|                                      | Lsm.                   | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | Lsm.                   | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ |
| $\text{Me}_2\text{BNHX}$             |                        | 49,6 <sup>[22]</sup>  |           |                        | 47,1 <sup>[22]</sup>  |           |
| $\text{Me}_2\text{BNMeX}$            | $\text{Et}_2\text{O}$  | 44,6 <sup>[22]</sup>  |           | $\text{Et}_2\text{O}$  | 45,7 <sup>[22]</sup>  |           |
| $\text{Et}_2\text{BNHX}$             | $\text{C}_6\text{D}_6$ |                       |           |                        | 48,7 <sup>[21]</sup>  |           |
| $\text{Et}_2\text{BNEtX}$            | $\text{C}_6\text{D}_6$ |                       |           |                        | 46,8 <sup>[21]</sup>  |           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNHX}$           | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 57,1 <sup>[3]</sup>   | 900       | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 49,5 <sup>[3]</sup>   | 63        |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNMeX}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 48,8                  | 780       | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 47,5 <sup>[3]</sup>   | 86        |
|                                      | d-Toluol               | 53,8                  | 570       |                        |                       |           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrX}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 46,7                  | 470       | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 46,4                  | 90        |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNPhX}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 49,3                  | 215       | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 49,3                  | 150       |
|                                      | d-Toluol               | 54,4                  | 325       |                        |                       |           |
| $t\text{Bu}_2\text{BNHX}$            | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 48,5 <sup>[3]</sup>   | 76        | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 48,5 <sup>[3]</sup>   | 59        |
| $t\text{Bu}_2\text{BNMeX}$           | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 46,0 <sup>[3]</sup>   | 110       | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 46,5                  | 90        |

Anmerkung zu Tabelle B.1:

Alle Verschiebungen werden in ppm angegeben, die Halbhöhenbreiten in Hz

### 1.2.2. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Der Ersatz eines N-ständigen Protons in den Aminoboranen durch Lithium führt nicht nur bei den an N gebundenen Resten zu einer Tieffeldverschiebung der NMR-Signale; sondern wirkt sich über die BN-Bindung auf alle B-ständigen Alkylgruppen aus.

Bei den Diisopropylborylamiden werden die  $\alpha$ -ständigen Protonen der Aminogruppe um 0,4 bis 0,5 ppm entschirmt; für die  $\beta$ -ständigen Protonen beträgt der Unterschied zu den Signalen des entsprechenden Aminoborans noch 0,2 ppm. Charakteristisch ist, daß die Protonen der beiden Alkylgruppen am Bor unterschiedlich beeinflusst werden, wenn es sich um das Derivat eines unsymmetrischen Aminoborans handelt. Die  $\beta$ -Protonen eines Alkylrestes erfahren eine Entschirmung um ca 0,15 ppm, die des anderen um ca 0,08 ppm.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Di-tert-butylborylamide unterscheiden sich nur geringfügig von denen der entsprechenden Aminoborane. Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten<sup>(3)</sup> für  $^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$  könnte es sich evtl. auch um Signale des  $^t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$  handeln. Im  $^t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$  wird ein Alkylrest am Bor relativ stark (0,15 ppm), der andere nur sehr schwach (0,04 ppm) tieffeldverschoben. Auch die Methylgruppe am Stickstoff erfährt durch die Metallierung mit einer Verschiebungsdifferenz eine relativ geringe Entschirmung.

Tabelle B.2:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von N-Lithioaminoboranen und Aminoboranen

|                                      | X = Li        |                  |                  |                  | X = H         |                  |                  |                  |
|--------------------------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|
|                                      | BCH           | BCCH3            | BCCH3            | N                | BCH           | BCCH3            | BCCH3            | N                |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNHX}^{(3)}$     |               | 0,97             |                  |                  | 1,13          | 0,91             |                  | 3,27             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNMeX}$          | 1,68-<br>1,44 | 1,15<br>(d; 6,6) | 0,96             | 2,84             | 1,16-<br>1,12 | 1,00<br>(d; 6,4) | 0,88<br>(d; 5,6) | 2,42<br>(d; 6,1) |
| *                                    | 1,66-<br>1,43 | 1,13<br>(d; 6,6) | 0,96             | 2,84             |               |                  |                  |                  |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrX}$ | 1,61-<br>1,25 | 1,22<br>(d; 5,9) | 1,05<br>(d; 5,9) | 3,97<br>(7;6,4)  | 1,53-<br>1,10 | 1,07<br>(d; 5,9) | 0,96<br>(d; 5,9) | 3,45<br>(m;6,1)  |
|                                      |               |                  |                  | 1,09<br>(d; 6,4) |               |                  |                  | 0,89<br>(d; 6,1) |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNPhX}$          | 1,49-<br>1,22 | 1,19<br>(d; )    |                  | 7,36<br>6,92     | 1,72-<br>1,25 | 1,09<br>(d; 6,1) | 1,05<br>(d; 6,8) | 7,38-<br>7,06    |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNX}^{(3)}$      |               | 0,97             |                  |                  |               | 0,98             |                  |                  |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNMeX}^{(3)}$    |               | 1,17             | 0,99             | 2,47             |               | 1,02             | 0,95             | 2,59<br>(6,6)    |

Anmerkung zu Tabelle B.2:

Alle Verbindungen außer \* (d-Toluol) wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  vermessen; Verschiebungen werden in ppm angegeben, in Klammern stehen die Kopplungskonstanten  $J_{\text{HH}}$ .

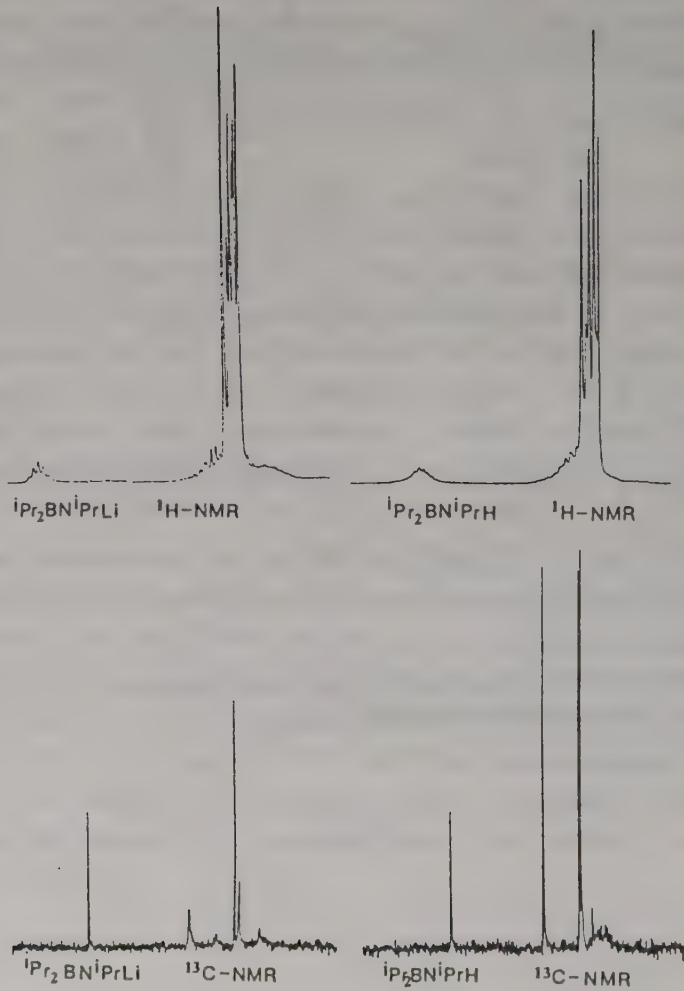


Abb. B.1: Vergleich der  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des N-lithiierten und des freien Amino-borans  $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$

### 1.2.3. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie eignet sich am besten zur Unterscheidung N-lithierter Aminoborane von den Aminoboranen. Die  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen ein einfacheres und übersichtlicheres Muster. Daher ist auch bei Vorliegen eines Gemisches von Amid/Amin eine Zuordnung möglich (siehe Abb. B.2).

Bei den Diisopropylborylamiden erfolgt im Vergleich zu den Aminoboranen eine starke Entschirmung beim  $\alpha$ -C der Amino-  
gruppe (4 bis 5 ppm), und auch das  $\beta$ -C erfährt mit einer Verschiebungsdifferenz von ca 3 ppm noch eine bemerkenswerte Tieffeldverschiebung.

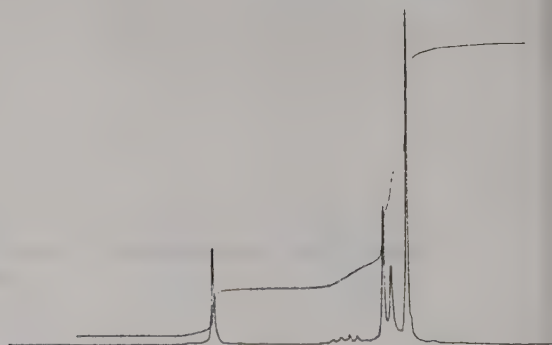
Die beiden B-ständigen Alkylgruppen sind nicht äquivalent, wie die unterschiedlichen Entschirmungen belegen.  $^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$  zeigt eine sehr starke Entschirmung (2,2 bzw. 2,8 ppm). Dies belegt daher, daß die Literaturwerte<sup>(3)</sup> für  $^t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$  nicht auf ebendiese Verbindung sondern vermutlich auf  $^t\text{Bu}_2\text{BNMeH}$  zurückgehen.

Tabelle B.3:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von N-Lithioaminoboranen und Aminoboranen

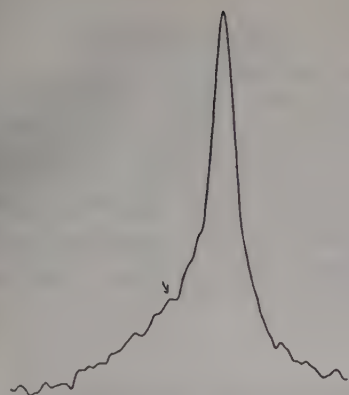
|                                      | X = Li       |                   |                   |                                  | X = H |                   |                   |                                  |
|--------------------------------------|--------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|-------|-------------------|-------------------|----------------------------------|
|                                      | BCH          | BCCH <sub>3</sub> | BCCH <sub>3</sub> | N-                               | BCH   | BCCH <sub>3</sub> | BCCH <sub>3</sub> | N-                               |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNHX}$           | 19,8<br>18,7 | 20,8              | 19,4              |                                  | 17,5  | 19,2              |                   |                                  |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNMeX}$          | 16,0<br>16,0 | 20,9<br>21,1      | 20,0<br>20,1      | 34,4<br>34,6                     | 15,8  | 19,5              | 18,7              | 29,1                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrX}$ | 16,2         | 20,9              | 20,0              | 47,4                             | 16,0  | 20,0              | 19,6              | 43,0                             |
|                                      |              |                   |                   | 29,3                             |       |                   |                   | 26,4                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNPhX}$          |              | 20,9              |                   | .....<br>130,8<br>130,1<br>124,1 | 15,9  | 19,8              | 19,0              | 143,6<br>129,0<br>124,7<br>124,0 |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNX}$            |              | 32,3              | 31,7              |                                  | 22,7  | 29,5              |                   |                                  |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNMeX}$          |              | 30,2              | 29,1              | 31,4                             | 22,9  | 30,3              | 29,2              | 31,8                             |

Anmerkung zu Tabelle B.3:

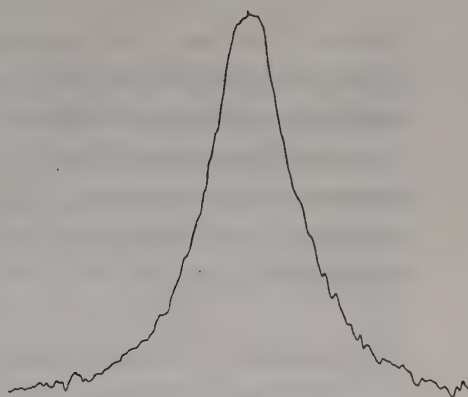
Alle Verbindungen außer \* (d-Toluol) wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  vermessen; Verschiebungen werden in ppm angegeben.



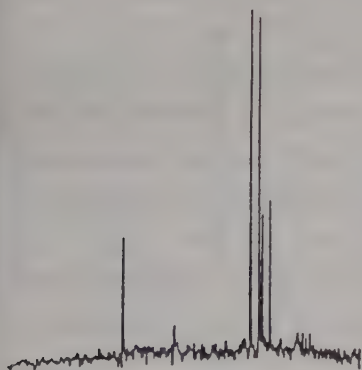
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$



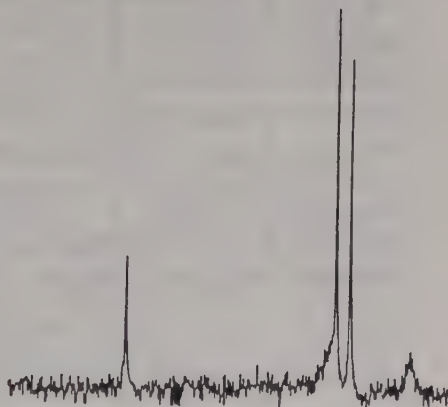
$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  /  $i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$



$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$



$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  /  $i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$



$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$

Abb. B.2: Die Gegenüberstellung von Proben mit und ohne Verunreinigungen an Hydrolyseprodukt zeigt die "Güte" der einzelnen NMR-Untersuchungen in Bezug auf den Kern.  
(Für die verschiedenen Untersuchungen wurden jeweils dieselben Proben verwendet).

#### 1.2.4. $^7\text{Li}$ -Spektren

Tabelle B.4 faßt die gemessenen  $^7\text{Li}$ -NMR-Daten der untersuchten N-Lithioaminoborane zusammen. Da sowohl der Assoziationsgrad dieser Verbindungen unbekannt ist, und damit auch die Koordinationszahl des Lithiums, und ferner in der Literatur keine  $\delta^7\text{Li}$ -Daten von einfachen Lithiumamiden vorhanden sind, wurde von einer Analyse der erhaltenen Daten Abstand genommen.

Tabelle B.4:  $^7\text{Li}$ -NMR-Daten von N-Lithioaminoboranen

|                                       | Lsm.                                       | $\delta^7\text{Li}$ | $h_{1/2}$ | Literatur |
|---------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------|-----------|-----------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$           | $\text{C}_6\text{D}_6$                     | 2,5                 | 5,7       | (3)       |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$                     | 1,6                 | 23        |           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrLi}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$                     | 2,3                 | 18        |           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BNPhLi}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$                     | 0,4                 | 40        |           |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$           | $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Et}_2\text{O}$ | 2,4                 | 12        | (3)       |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNPhLi}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$                     | -0,6                | 45        |           |
| 9-BBN-NHLi                            | $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$          | 1,9                 | 18        | (32)      |
| $\text{Me}_2\text{BNMeLi}$            | $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$          | 0,6                 |           | (22)      |

### 1.3. Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der lithiierten Verbindungen zeigen mit den entsprechenden Spektren der Aminoborane erwartungsgemäß große Ähnlichkeiten. Wegen der bereits erwähnten extremen Hydrolyseempfindlichkeit ist es aufnahmetechnisch nicht möglich, Spektren der reinen Verbindungen zu erhalten. Man findet immer auch Banden der entsprechenden Aminoborane.

In erster Linie treten im Vergleich zu den Aminoboranen die Banden zurück, die für die Aminogruppe  $\text{-NH}$  verantwortlich sind; d.h. die  $\text{NH}$ -Valenzschwingung (ca  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) und die  $\text{NH}$ -Deformationsschwingung (ca  $1500\text{ cm}^{-1}$ ).

Darüberhinaus kommt es zu geringen Verschiebungen der Banden im Bereich der  $\text{CH}$ -Deformationsschwingungen ( $1490$  bis  $1430\text{ cm}^{-1}$ ); und selbstverständlich sind auch geringfügige Änderungen im Fingerprint-Bereich zu erkennen. Banden für  $\text{BN}$ -Schwingungen sind oft nicht eindeutig zuzuordnen.

Zusätzliche Banden zwischen  $640$  und  $350\text{ cm}^{-1}$  werden den  $\text{LiN}$ -Schwingungen zugeordnet:  ${}^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$   $640$  und  $590\text{ cm}^{-1}$ ;  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrLi}$   $550$  und  $530\text{ cm}^{-1}$ ;  ${}^i\text{Pr}_2\text{BNPhLi}$   $390\text{ cm}^{-1}$ .

Einen Eindruck über die Veränderungen in den IR-Spektren von Aminoboranen zu  $\text{N}$ -Lithioaminoboranen geben die Abb. B.3 und B.4.

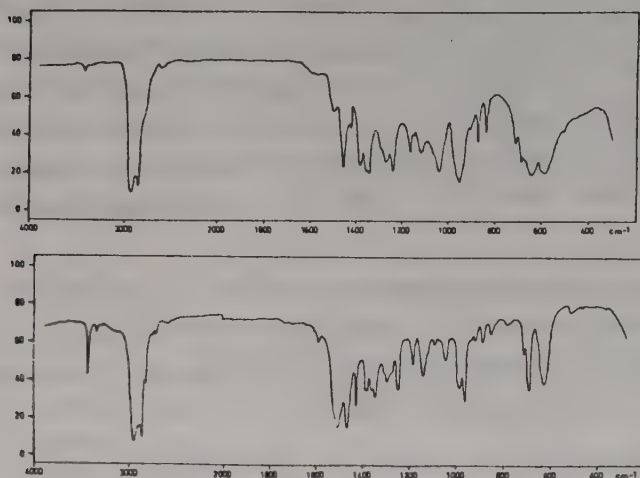


Abb. B.3: Infrarotspektren von  $i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  (oben) und  $i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$

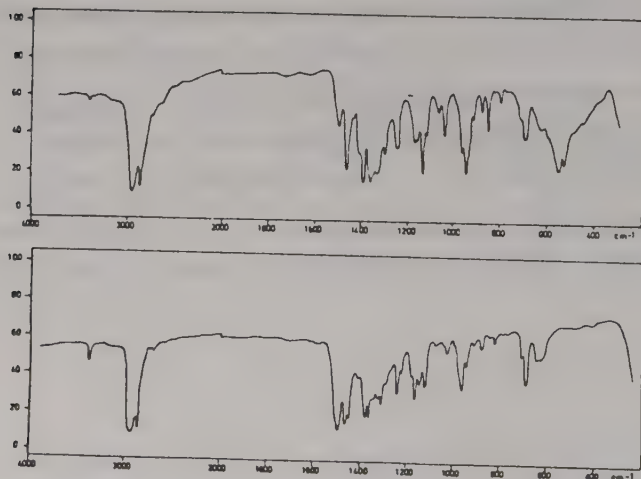


Abb. B.4: Infrarotspektren von  $i\text{Pr}_2\text{BN}^1\text{PrLi}$  (oben) und  $^1\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$

#### 1.4. Massenspektren

Die Massenspektren der Lithiumamide  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{Li}$  ( $\text{R}' = \text{Me}, {}^i\text{Pr}, \text{Ph}$ ) zeigen ein vollkommen einheitliches Bild. Sie enthalten keinen Molekülpeak, sondern ein Signal für den Molekülpeak des zugehörigen Aminoborans ( $\text{M}'$ ).

Es ist nicht eindeutig geklärt, ob dieses Phänomen durch Hydrolyse des Lithiumamides im Einlaßsystem oder durch Reaktionen innerhalb des Spektrometers hervorgerufen wird. H. Prigge<sup>(3)</sup> erklärte letzteres mit einem Protonentransfer innerhalb der Ionenquelle:



Da diese Reaktion aber für  $\text{R}' = \text{Alkyl}$  nicht möglich ist, scheidet diese Erklärung aus. Daher ist Hydrolyse beim Einbringen der Probe die wahrscheinlichste Erklärung. Im Gegensatz zu H. Prigge wurden keine höherzahligen  $m/e$ -Werte als die der Pseudomolekülpeaks gefunden.

Die Bruchstücke der Lithiumamide sind mit denen der Aminoborane nahezu identisch. Allerdings unterscheiden sich deren Intensitäten gravierend; und bei Lithiumamiden dominieren die größeren Fragmente (siehe Tabelle B.5).

Mit zunehmender Größe von  $\text{R}'$  in den Verbindungen  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{Li}$  werden die Moleküle stabiler. Der Basispeak wird für  $\text{R}' = {}^i\text{Pr}, \text{Ph}$  von  $\text{MeBNR}'\text{H}$  gebildet; für  $\text{R}' = \text{Me}$  von  $\text{C}_3\text{H}_6^+$ . Die Massenspektren von  ${}^1\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrLi}$  und  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNPhLi}$  zeichnen sich durch das weitgehende Fehlen von kleinen Bruchstücken aus, während man für  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  auffallend viele kleine Fragmente findet.

Tabelle B.5: Intensitäten für die einzelnen Bruchstücke von N-Lithioaminoboranen und Aminoboranen

|         | ${}^1\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ | ${}^1\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrLi}$ | ${}^1\text{Pr}_2\text{BNPhH}$ | ${}^1\text{Pr}_2\text{BNPhLi}$ |
|---------|----------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| M'      | 20                                     | 27                                      | 35                            | 77                             |
| M'-15   | 6                                      | 6                                       | -                             | -                              |
| M'-43   | 60                                     | 60                                      | 62                            | 97                             |
| MeBNR'H | 100                                    | 100                                     | 100                           | 100                            |

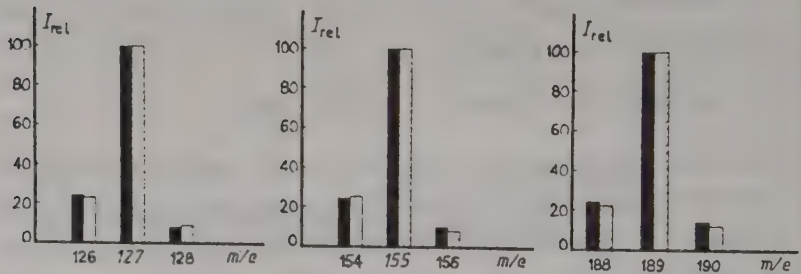
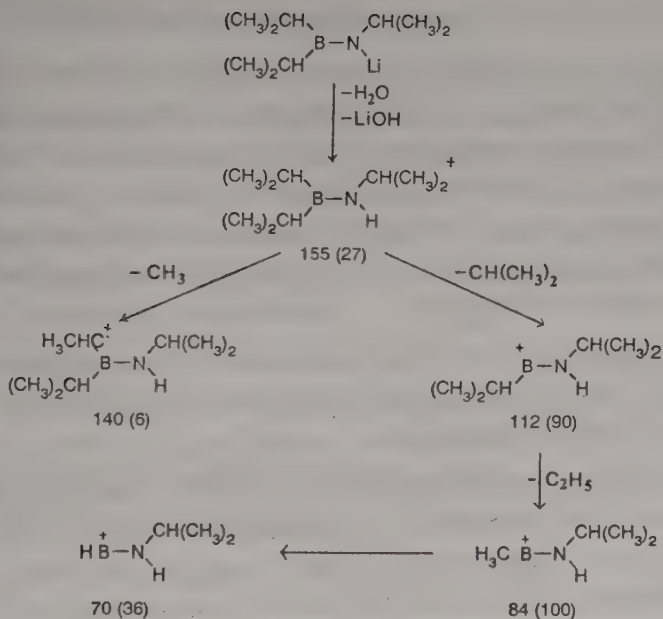


Abb. B.5: Berechnete (■) und gefundene (▨) Isotopenmuster von  $M'({}^1\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H})$  der Verbindungen  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{Li}$



Metastabiler Peak:

$$m^* = T^2/M; 63 = 84^2/112$$

Abb. B.6: Massenspektroskopischer Zerfall eines N-Lithioaminoborans am Beispiel des  $i\text{PrBN}^i\text{PrLi}$

### 1.5. Resume' zur Lithiierung von Monoaminoboranen

Die N-Metallierung von Aminoboranen  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$  wird hauptsächlich durch den N-Substituenten  $\text{R}'$  bestimmt. Die Bor-ständigen Gruppen beeinflussen vor allem Nebenreaktionen qualitativ und quantitativ. Sind die Bor-ständigen Reste klein, d.h. ist das Bor-Atom sterisch "ungeschützt" gegenüber Carbanionenangriffen aus dem Lithiierungsmittel (z.B.

$t\text{BuLi}$ ), so entstehen u.a. Trialkylborane; aber auch die Borat- und Borazinbildung wird erleichtert<sup>(22)</sup>.

Je größer die Reste am Bor, desto stärker kommt die H-Acidität zum Tragen. Um die N-Lithiierung zu begünstigen, darf die N-ständige Organylgruppe nicht zu sperrig sein. Ist der Alkylrest am Stickstoff-Atom sterisch zu groß, unterbleibt die N-Metallierung (Beispiele hierfür sind  $t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  und  $t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{BuH}$ ), oder der Angriff richtet sich auf das Bor-Atom hin (Beispiel  $i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{BuH}$ ).

Allerdings dürfte für die Lithiierbarkeit des  $i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  im Gegensatz zu  $t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  die gesamte geringere sterische Belastung ausschlaggebend sein.

Die N-Lithiierung der Aminoborane  $i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{H}$  und  $t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{H}$  zeichnet sich durch hohe Chemoselektivität aus. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist der sterische Anspruch des 9-BBN-Restes zwischen dem der Ethylgruppen und dem der iso-Propylgruppen einzuordnen. Speziell bei der N-Lithiierung mit Lithiumorganylen wirkt der 9-BBN-Rest deutlich weniger schützend auf das Bor: Nach R. Köster<sup>(32)</sup> ist die N-Lithiierung von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonanylamin mit Butyllithium (und erst recht mit Ethyllithium) zwangsläufig unter BN-Spaltung mit der Bildung von Boraten (ca 10 %) verbunden.

## 2. Umsetzungen mit Zirkonverbindungen

N-Lithioaminoborane bieten sich als Edukte zur Synthese von Übergangsmetall-substituierten Aminoborane durch doppelte Umsetzung mit geeigneten Metallhalogeniden an. Bei elektronenreichen Übergangsmetallen könnte es dabei zu einer Metall-Bor-Wechselwirkung kommen, bei elektronenarmen ist hingegen eine Wechselwirkung des aciden Metallzentrums mit der Aminogruppe zu erwarten.

Nachfolgend wird über Versuche zur Darstellung von Borylamid-Zirkon-Verbindungen berichtet. Als Zirkonkomponente wurde  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  gewählt, das nur zwei Halogenid-Funktionen enthält; damit sind übersichtliche Reaktionsverhältnisse z.B. nach Gleichung (B.7) zu erwarten.



Wie aber Experimente zeigen, verlaufen die Reaktionen nicht immer eindeutig. Nebenprodukte zeigen sich visuell an einer Dunkelfärbung (dunkler als zitronengelb) der Reaktionslösung an. Es ist nicht auszuschließen, daß die Nebenproduktbildung durch Lichteinfluß begünstigt wird.

### 2.1.1. Umsetzungen mit $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$

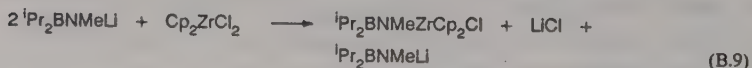
$^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  reagiert mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  glatt in Toluol bei RT und in guter Ausbeute zu  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  (53 % d.Th.) nach Gleichung (B.8).



Das Produkt fällt kristallin an und ist in Lösung ( $C_6D_6$ ) bis 115 °C stabil. Bei der Pyrolyse entstehen nach  $^{11}B$ -NMR-Spektren  $B^1Pr_3$  ( $\delta^{11}B = 85 \text{ ppm}$ )<sup>(21)</sup>,  $^1Pr_2BNMeH$  (47,1 ppm) und  $(^1Pr_2BNMe)_3$  (37,3 ppm)<sup>(21)</sup>. Darüberhinaus ist im  $^1H$ -NMR-Spektrum die Bildung verschiedener Derivate mit Cyclopentadienyl-Ringen zu erkennen.

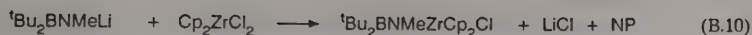
$^1Pr_2BN(Me)ZrCp_2Cl$  ist in unpolaren Lösungsmittel wie Pentan oder Hexan unlöslich, in aromatischen und polaren wie Benzol und Toluol bzw. Methylenchlorid sehr gut löslich. An Licht zersetzt es sich allmählich, erkennbar am Verblässen der gelben Farbe.

Der Ersatz beider Chlor-Atome in  $Cp_2ZrCl_2$  gelang nicht, es entsteht wiederum  $^1Pr_2BNMeZrCp_2Cl$  (B.9). Erhitzen der Toluollösung führt zur Zersetzung der Zirkonverbindung.



### 2.1.2. Umsetzung mit $tBu_2BNMeLi$

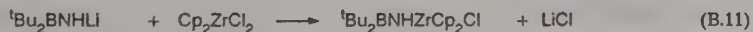
Setzt man  $tBu_2BNMeLi$  ein, so verläuft die Reaktion nicht mehr eindeutig nach Gleichung (B.10). Als Nebenprodukte kann man  $^{11}B$ -NMR-spektroskopisch ein Borazin (vermutlich  $(tBu_2BNMe)_3$   $\delta^{11}B = 35,5 \text{ ppm}$ ), das Aminoboran  $tBu_2BNMeH$  ( $\delta^{11}B = 46,8 \text{ ppm}$ ), sowie eine nicht borhaltige Verbindung mit Cyclopentadien ( $\delta^1H = 5,55 \text{ ppm}$ ) nachweisen. Diese können durch ihre gute Löslichkeit in Hexan vom schwerer löslichen  $tBu_2BNMeZrCp_2Cl$  abgetrennt werden, welches in 38 proz. Ausbeute in gelben Nadeln erhalten wird.



Die thermische Stabilität von  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  ist relativ gering. Nach einer  ${}^1\text{H}$ -Hochtemperatur-NMR-Messung bei  $70^\circ\text{C}$  mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Lösungsmittel begann sich die Probe zu zersetzen. Im  ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte sich das gleiche Bild wie ursprünglich in der Reaktionslösung: neben  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  war  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNMeH}$  ( $\delta^{11}\text{B} = 46,1 \text{ ppm}$ ) und Borazin ( $\delta^{11}\text{B} = 35,5 \text{ ppm}$ ) im Verhältnis 11:8:1 zu finden.

### 2.1.3. Umsetzung mit ${}^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$

Verringert man die sterische Belastung am Stickstoff, so verläuft die Umsetzung von  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$  mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  glatt nach (B.11).

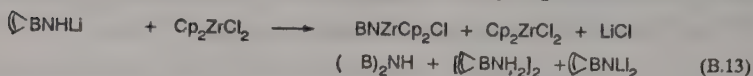
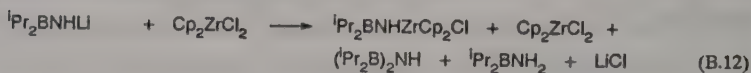


Das kristalline, schwach gelb gefärbte Produkt ist wie  ${}^i\text{Pr}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  in Toluol gut in Hexan nicht löslich.

Auffällig sind die Mehrfachsignale für die Cyclopentadienyl-Ringe im  ${}^1\text{H}$ - und  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, auf die in Kapitel B.2.2.2. näher eingegangen wird.

#### 2.1.4. Umsetzung mit ${}^i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$ und $\text{CpBNHLi}$

Die Umsetzungen (B.12) und (B.13) führten nicht zu den erwarteten Borylamino-zirkon-Verbindungen. Grund dafür ist, daß Nebenprodukte in erheblichen Mengen entstehen (sie sind in den Reaktionsgleichungen angegeben).



Ferner weisen die  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren auf unbekannte cyclopentadienylhaltige Zirkonverbindungen hin. Die Lösungen sind dunkelorange gefärbt, dies könnte eine Reduktion der Zirkon-Spezies anzeigen.

### 2.2. NMR-Spektren

Im Gegensatz zu den N-Lithioaminoboranen sind die eben beschriebenen Zirkonverbindungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  sehr gut löslich. Sie bieten sich daher für NMR-Untersuchungen an. Sie sind ferner weniger hydrolyseempfindlich als die Lithiumverbindungen.

#### 2.2.1. ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren

Die Bor-Kerne in der Zirkonverbindung  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{ZrCp}_2\text{Cl}$  sind im Vergleich mit den entsprechenden Aminoboranen um 3-18 ppm entschirmt. Die Tieffeldverschiebung prägt sich um so stärker aus, je größer der sterische Anspruch der Bor- und Stickstoff-gebundenen Organylgruppen ist.

Tabelle B.6:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Verbindungen  
 $\text{R}_2\text{BNR}'\text{ZrCpCl}_2$

| Verbindung                  | Lsm.                   | X = $\text{ZrCp}_2\text{Cl}$ |         | X = H                 |         | $\Delta \delta^{11}\text{B}$ |
|-----------------------------|------------------------|------------------------------|---------|-----------------------|---------|------------------------------|
|                             |                        | $\delta^{11}\text{B}$        | $h_1/2$ | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_1/2$ |                              |
| $^1\text{Pr}_2\text{BNMeX}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 50,5                         | (340)   | 47,5                  | (86)    | 3,0                          |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNHX}$  | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 54,4                         | (340)   | 48,5                  | (59)    | 5,9                          |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNMeX}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 64,9                         | (570)   | 46,5                  | (90)    | 18,4                         |

Verantwortlich für diese großen Unterschiede sind sterische Gründe: Da der  $\text{ZrCp}_2\text{Cl}$ -Rest wesentlich mehr Platz beansprucht als das Lithium-Atom, muß es bei sterisch anspruchsvollen Resten an Bor und Stickstoff zu starker Verdrillung der  $\text{C}_2\text{B}$ -Ebene gegen die  $\text{NCZr}$ -Ebene und damit zu einer Vergrößerung des Bindungsabstandes kommen.

### 2.2.2. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Durch den Doppelbindungscharakter der BN-Bindung resultiert für Aminoborane und auch deren N-lithiierte Verbindungen  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{X}$  i.a. eine Aufspaltung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von R. Insbesondere findet man bei  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeX}$  und  $^t\text{Bu}_2\text{BNMeX}$ , nicht aber bei  $^t\text{Bu}_2\text{BNHX}$  mit  $\text{X} = \text{H}, \text{Li}$  jeweils zwei Signale für die Bor-ständigen Reste. Für die drei Verbindungen mit  $\text{X} = \text{ZrCp}_2\text{Cl}$  erscheint dagegen stets nur ein Signal für die Reste  $^1\text{Pr}$  und  $^t\text{Bu}$ . Somit erfolgt freie Rotation um die BN-Bindung.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen hatten für die tert-Butyl-Verbindungen dies als Konsequenz für die verminderte  $\pi$ -Wechselwirkung bereits vorausgesagt. Bemerkenswert ist, daß für

$^1\text{Pr}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  auch die Kopplungskonstante  $J$  so klein ist, daß für  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$  keine Dublettaufspaltung mehr sichtbar ist.

Besondere Beachtung gilt jedoch den Cyclopentadienylresten am Zirkon. In den Reaktionslösungen (Toluol bzw. Benzol) findet man für alle drei Verbindungen  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeX}$ ,  $^t\text{Bu}_2\text{BNHX}$  und  $^t\text{Bu}_2\text{BNMeX}$  mit  $\text{X} = \text{ZrCp}_2\text{Cl}$  nur ein Signal für den Cp-Rest. Untersucht man die isolierten Verbindungen  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, so liefert  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  wiederum ein einziges Signal für die Cp-Gruppen.  $^t\text{Bu}_2\text{BNHZrCp}_2\text{Cl}$  und  $^t\text{Bu}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  hingegen drei Signale unterschiedlicher Intensität (vg. Tabelle B.7).

Tabelle B.7:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{ZrCpCl}_2$

| $\text{X} = \text{ZrCp}_2\text{Cl}$ | Lsm.                   |  | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}$ | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}$ | $\text{NCH}_3$ | Cp   |  |
|-------------------------------------|------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------|------|--|
| $^1\text{Pr}_2\text{BNMeX}$         | $\text{C}_6\text{D}_6$ |  | 1,11                              | 1,36-1,11                         | 2,56           | 5,92 |  |

| $\text{X} = \text{ZrCp}_2\text{Cl}$ | Lsm.                     | Temp. | $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ | $\text{NH, NCH}_3$ | Cp   |      |      |
|-------------------------------------|--------------------------|-------|----------------------------------|--------------------|------|------|------|
| $^t\text{Bu}_2\text{BNHX}$          | $\text{C}_6\text{D}_6$   | RT    | 1,11                             | 3,88               | 5,94 | 6,03 | 5,91 |
|                                     |                          |       |                                  |                    | 2    | 1    | 1    |
|                                     | $\text{C}_6\text{H}_6$   | RT    | 1,10                             | 3,84               | 5,94 |      |      |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNMeX}$         | $\text{C}_6\text{D}_6$   | RT    | 1,05                             | 2,98               | 5,92 | 6,05 | 5,93 |
|                                     |                          |       |                                  |                    | 6    | 2    | 2    |
|                                     | $\text{C}_6\text{D}_6$   | 70 °C | 1,05                             | 3,00               | 5,95 | 6,06 | 5,97 |
|                                     |                          |       |                                  |                    | 4    | 4    | 2    |
|                                     | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | RT    | 1,07                             | 3,10               | 6,23 | 6,44 | 6,31 |
|                                     |                          |       |                                  |                    | 7    | 1    | 1    |
|                                     | $\text{C}_6\text{H}_6$   | RT    | 1,05                             | 2,98               | 5,91 |      |      |

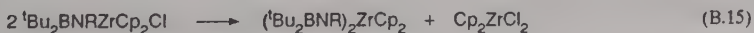
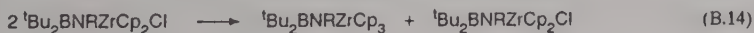
Die Struktur<sup>(33)</sup> des  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  entspricht dem Typ  $(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2$ , in dem die beiden aromatischen Cyclopentadi-

enylringe zentrosymmetrisch an das Metall gebunden sind. Entsprechend zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  nur ein einziges Signal bei 5,90 ppm (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Darüberhinaus gibt es aber auch Zirkonverbindungen wie  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$  in denen neben pentahaptogebundenen Cyclopentadienylringen auch ein monohaptogebundener vorliegt. I.a. zeigen solche Verbindungen bei RT jedoch ein fluktuierendes Verhalten. Dh., man sieht bei höheren Temperaturen (meist reicht RT aus) nur ein breites Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum; die Aufspaltung in mehrere scharfe Signale ist erst bei tieferen Temperaturen auszumachen.

Um festzustellen, ob die Verbindungen  $^t\text{Bu}_2\text{BNRZrCp}_2\text{Cl}$  mit  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$  nach der Isolierung evtl. einen monohaptogebundenen Cyclopentadienylring enthalten, wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei 70 °C in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen. Anstelle einer Koaleszenz konnte lediglich eine Zersetzung der Verbindungen beobachtet werden, die sich sowohl in der Veränderung der Signallagen des Cyclopentadienylringes als auch am Auftreten neuer Signale äußert (siehe Kapitel 2.1.2.).

Wird  $^t\text{Bu}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht, so resultieren nicht nur Veränderungen in den  $\delta^1\text{H}$ -Werten der drei Signale für den Cyclopentadienylring, sondern auch in den Intensitätsverhältnissen. So liegt es nahe, eine zeitliche und lösungsmittelabhängige Zersetzung der Verbindungen anzunehmen, die überwiegend in den Signalen für Cp deutlich wird. Möglich wären dabei die Reaktionen (B.14) und (B.15).



Dies würde aber voraussetzen, daß die  $^1\text{H}$ - (und auch  $^{13}\text{C}$ -) NMR-spektroskopischen Daten der  $^t\text{Bu}$ - und R-Gruppen in  $^t\text{Bu}_2\text{BNRZrCp}_2\text{Cl}$  mit denen von  $^t\text{Bu}_2\text{BNRZrCp}_3$  und  $^t\text{Bu}_2\text{BNRZrCpCl}_2$  bzw.  $(^t\text{Bu}_2\text{BNR})_2\text{ZrCp}_2$  übereinstimmen. Da das aber nicht wahrscheinlich ist, kann eine lösungsmittelabhängige Bildung von Konformeren bzw. das Vorliegen monohaptogebundener, nicht fluktuierender Cyclopentadienylringe nicht definitiv ausgeschlossen werden.

### 2.2.3. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

In der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie spiegelt sich die gleiche Problematik wieder wie bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Aufnahmen.  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  erweist sich als sehr stabil und zeigt für die Cyclopentadienylringe nur ein Signal, das im Vergleich zum  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  bei tiefem Feld liegt.

Bei  $^t\text{Bu}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) treten für die Cyclopentadienylreste die gleichen Signalbilder auf wie in den entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Einem der drei Signale könnte man  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  zuordnen.

Für die iso-Propyl und tert-Butyl-Gruppen findet man erwartungsgemäß jeweils ein Signal.

Tabelle B.8:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{ZrCp}_2\text{Cl}$

|                                           | Lsm.                   | $^i\text{Pr}$ | BC | Cp    |  |  |
|-------------------------------------------|------------------------|---------------|----|-------|--|--|
| $^i\text{Pr}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 19,4          | 21 | 114,2 |  |  |

|                                           | Lsm.                   | $^t\text{Bu}$ | BC | Cp    |       |       |
|-------------------------------------------|------------------------|---------------|----|-------|-------|-------|
| $^t\text{Bu}_2\text{BNHZrCp}_2\text{Cl}$  | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 30,5          | 30 | 115,0 | 114,1 | 115,7 |
| $^t\text{Bu}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$ | $\text{C}_6\text{D}_6$ | 30,3          | 29 | 112,5 | 114,2 | 115,8 |

### 2.3. Infrarotspektren

Das Infrarotspektrum der Verbindungen  $R_2BNR'ZrCp_2Cl$  ( $R = iPr$ ,  $tBu$  und  $R' = H$ ,  $Me$ ) wird hauptsächlich von den cyclopentadienyltypischen Banden geprägt. Diese liegen bei 3100, 1435, 1010-1020 und 805-835  $cm^{-1}$ . Daneben treten die CH-Valenz- und Deformationsschwingungen der Reste  $R$  und  $R'$ , wie sie von den Aminoboranen bekannt sind, auf (2940-2860  $cm^{-1}$ ; 1490-1450  $cm^{-1}$ ). Im fingerprint-Bereich findet man Absorptionen für die asymmetrische und symmetrische BC-Valenzschwingung (1290-110  $cm^{-1}$ ; 700-1170  $cm^{-1}$ ).

Banden für die NH-Valenz- und NH-Deformationsschwingung treten bei Derivaten  $R' = H$  auf. Bei 350-300  $cm^{-1}$  liegende Banden werden der ZrN-Schwingungen zugeordnet.

Zahlenangaben finden sich im experimentellen Teil.

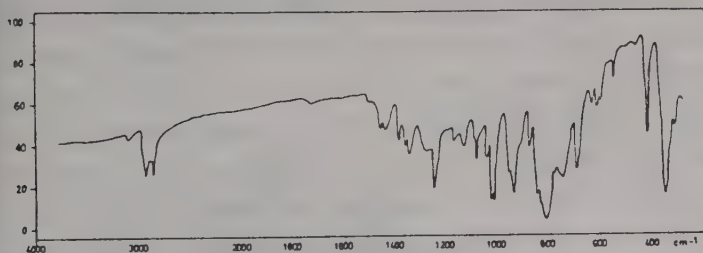


Abb. B.7: Infrarotspektrum von  $iPr_2BNMeZrCp_2Cl$

## 2.4. Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen  $R_2BNR'ZrCp_2Cl$  zeigen mit relativ wenigen Bruchstücken ein sehr charakteristisches Bild. Ähnlich wie bei den Diborylaminen gibt es keine Molekülpeaks. Die massen höchsten Fragmente werden von  $M-^1Pr$  und  $M-^tBu$  gebildet. Durch Zirkon mit seinen 20 Isotopen erhält jedes Bruchstück ein spezifisches Isotopenmuster, insbesondere sorgt die Kombination mit Bor und Chlor für eindeutig bestimmbare Fragmentensignale.

Besondere Stabilität zeigt die  $ZrCp$ - und die  $ZrCl$ -Bindung. In Tabelle B.9 werden für die Verbindungen  $^1Pr_2BNMeZrCp_2Cl$ ,  $^tBu_2BNHZrCp_2Cl$  und  $^tBu_2BNMeZrCp_2Cl$  alle gefundenen Bruchstücke ab  $m/e = 190$  ( $ZrCpCl$ ) angegeben. Unterhalb dieses Wertes gibt es neben  $m/e = 65$  ( $Cp$ ) und den Fragmenten für  $^1Pr$  und  $^tBu$  nahezu keine Signale.

Wie schon in den  $^1H$ -NMR-Spektren heben sich die Verbindungen  $^tBu_2BNR'ZrCp_2Cl$  mit  $R = H, Me$  von  $^1Pr_2BNMeZrCp_2Cl$  durch zusätzliche Bruchstücke bzw. durch erhöhte Intensitäten bestimmter Fragmente ab. Insbesondere findet man höhere Anteile an  $Cp_2ZrCl_2$  und  $CpZrCl_2$ , die im Massenspektrum von  $^1Pr_2BNMeZrCp_2Cl$  überhaupt nicht bzw. nur in sehr geringem Umfang vorhanden sind. Dies kann man als Hinweis für die in Kapitel 2.2.2. vermuteten Umlagerungen nach Gleichung (B.16) und (B.17) werten.

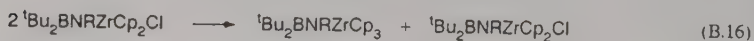


Tabelle B.9: Bruchstücke in den Massenspektren von  $R_2BNR'ZrCpCl_2$

| Bruchstücke        | $^iPr_2BNMeZrCp_2Cl$ |       | $^tBu_2BNHZrCp_2Cl$ |       | $^tBu_2BNMeZrCp_2Cl$ |       |
|--------------------|----------------------|-------|---------------------|-------|----------------------|-------|
|                    | 70 eV                | 25 eV | 70 eV               | 25 eV | 70 eV                | 25 eV |
| M- $^iPr$ / $^tBu$ | 30                   | 100   | 40                  | 100   | 15                   | 75    |
| $ZrCp_2Cl_2$       | -                    | -     | 40                  | 50    | 55                   | 100   |
| $ZrCp_2Cl$         | 100                  | 35    | 100                 | 20    | 85                   | 80    |
| $ZrCpCl_2$         | 8                    | -     | 45                  | 15    | 100                  | 20    |
| $ZrCp_2$           | 7                    | -     | -                   | -     | -                    | -     |
| $ZrCpCl$           | 15                   | -     | 25                  | -     | -                    | -     |

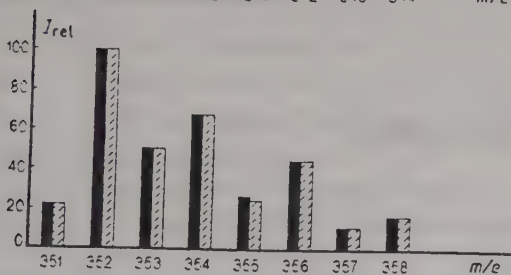
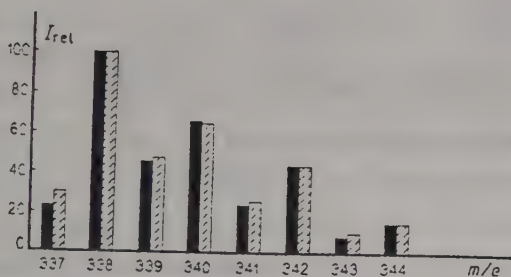
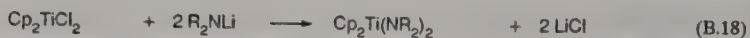


Abb. B.8: Berechnete (■) und gefundene (▨) Isotopenmuster von M der Verbindungen  $^iPr_2BNMeZrCp_2Cl$  und  $^tBu_2BNMeZrCp_2Cl$

### 3. Umsetzungen mit Titanverbindungen

Borylamidotitanverbindungen sind bislang nicht bekannt, obgleich es seit langem Dialkylamidokomplexe<sup>(34)</sup> dieses Metalls gibt, und auch in letzter Zeit von Monoalkylamidokomplexen (die allerdings relativ instabil sind) berichtet wurde<sup>(35)-(37)</sup>.

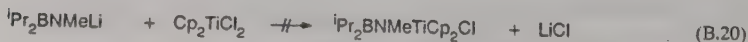
Während die Dialkylamidokomplexe nach Gleichung (B.18) aus N-Lithioamiden unter Lithiumchlorid-Abspaltung dargestellt werden konnten, erwies sich für die Monoalkylverbindung der Weg über Silazanspaltung günstiger (B.19).



Da sich die Produkte  $\text{Cp}_2\text{TiNHRCl}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$ ) als instabil erwiesen, sollten zunächst N-Lithioaminoborane ohne N-ständiges Proton entsprechend Gleichung (B.18), aber wegen des größeren Raumanspruchs nur im Verhältnis 1:1 eingesetzt werden.

#### 3.1. Umsetzungen mit $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$

Im Gegensatz zu den Umsetzungen der N-Lithioaminoborane mit  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  verläuft die Reaktion von  ${}^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  mit  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  sehr unübersichtlich.



Obwohl Zirkon und Titan in der selben Nebengruppe zu finden sind, birgt der Komplex  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  für die beiden Metalle doch erhebliche Unterschiede. Im Gegensatz zu Zirkon geht  $\text{Ti}^{4+}$  leicht in  $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{2+}$  über. Außerdem

Ist ein Ligandenaustausch durch Cp und Cl nicht ungewöhnlich. Bei der Reduktion zu  $Ti^{2+}$  wurde eine dunkelgrüne Verbindung der Zusammensetzung  $C_{10}H_{10}Ti$  bestimmt, deren Struktur in Abb. B.10 dargestellt ist.

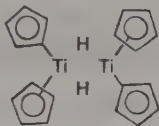


Abb. B.11:  $C_{10}H_{10}Ti$

Die Substanz katalysiert eine Reihe von Reaktionen, einschließlich einiger Hydrierungen; am bemerkenswertesten ist jedoch ihre Fähigkeit, molekularen Stickstoff reversibel zu absorbieren und ein "Nitrid" unbekannter Struktur zu bilden. Dieses gibt bei "Hydrolyse" durch einen Protonenlieferanten etwa 65 % seines Stickstoffs als  $NH_3$  ab<sup>(38)(39)</sup>.

Da während der Isolierungsversuche ein grüner Feststoff beobachtet wurde, könnte es sich dabei um obige Verbindung gehandelt haben, also eine Redoxreaktion stattgefunden haben.

### 3.2. Umsetzung mit $TiCl_4$

Die Umsetzung von  $^1Pr_2BNMeLi$  mit  $TiCl_4$  in Pentan im Verhältnis 1:1 verlief ebenfalls nicht eindeutig. Die Dunkelfärbung der Reaktionslösung wies dabei auf die Bildung verschiedener Titankomplexe hin.

Aus dem pentanlöslichen Teil wurde ein Produktgemisch isoliert, das nach  $^{11}B$ - und  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Daten aus  $^1Pr_2BCl$  ( $\delta^{11}B = 78,1$  ppm),  $(^1Pr_2B)_2NMe$  ( $\delta^{11}B = 59,1$  ppm), einer unbekannten Substanz ( $\delta^{11}B = 51,0$  ppm) und  $^1Pr_2BNMeH$  ( $\delta^{11}B = 47,4$  ppm) bestand.

Im hexanunlöslichen Anteil lag mutmaßlich  $^1Pr_2BNMeTiCl_3$  ( $\delta^{11}B = 62,3$  ppm) sowie die Substanz mit der Verschiebung  $\delta^{11}B = 51$  ppm,  $^1Pr_2BNMeH$  ( $\delta^{11}B = 47,5$  ppm) und Borazin ( $\delta^{11}B = 37,2$  ppm) vor.

Bei dem Signal  $\delta^{11}\text{B} = 51 \text{ ppm}$  könnte es sich evtl. um  $(^1\text{Pr}_2\text{BNMe})_2\text{TiCl}_2$  handeln. Der Verbindung  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeTiCl}_3$  werden die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten 0,97 ppm und 2,11 ppm zugeordnet. Eine Auftrennung durch Destillation war nicht möglich.

#### 4. Umsetzung mit Bis(triphenylphosphan)platindichlorid

Bei der Umsetzung von  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  mit  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  entstehen laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum die gleichen borhaltigen Produkte wie bei der Umsetzung mit  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  ( $\delta^{11}\text{B} = 47,4 \text{ ppm}$  und  $6,2 \text{ ppm}$ ). Dabei liegt der Platinkomplex noch weitgehend unverbraucht vor. Führt man die Reaktion in siedendem Toluol durch (Bildung einer roten Lösung), dann bilden sich zusätzlich zu  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeH}$  ( $\delta^{11}\text{B} = 47,4 \text{ ppm}$ ) drei weitere Verbindungen ( $\delta^{11}\text{B} = 54,1 \text{ ppm}$ ;  $52,7 \text{ ppm}$ ;  $49,3 \text{ ppm}$ ), die aber nicht isoliert werden konnten.



#### 5. Umsetzung mit Kupfer(I)chlorid

Da Metallkomplexverbindungen oft Anlaß zu unkontrollierten, evtl. auch katalysierten Reaktionen gegeben hatten, sollte auf einfachere Metallverbindungen zurückgegriffen werden.



Bei der Verwendung von Kupfer(I)chlorid entsprechend Gleichung (B.22) erhält man das Produkt als farblosen, sehr lichtempfindlichen Feststoff (Bildung von Kupfer). Dadurch werden NMR-Aufnahmen erheblich erschwert; insbesondere bei längeren Pulszeiten, wie sie für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren notwendig

sind, "verkupfern" die Probenröhrchen allmählich und man erhält verbreiterte Signale (als Nebenprodukt entsteht dabei  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNMeH}$ ).

In Analogie zu  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  und im Gegensatz zu  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  spalten die Signale der iso-Propylgruppen in zwei Sätze auf.

Tabelle B.10: NMR-Daten der Verbindung  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNMeCu}$

$\delta {}^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 52,7 ppm ( $h_{1/2}$  = 780 Hz)

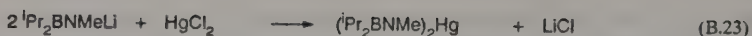
$\delta {}^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 3,01 ppm (d;  $J$  = 4,9 Hz) ( $\text{NHCH}_3$ )  
 1,24 - 1,13 ppm ( $\text{BCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4 breite nicht aufgelöste Signale  
 1,87 - 1,54 ppm ( $\text{BCH}(\text{CH}_3)_2$ ), überlagerte Multipletts

$\delta {}^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 36,8 ppm ( $\text{NCH}_3$ )  
 21,6 (breit) und 19,6 (breit) ppm ( $\text{BCH}(\text{CH}_3)_2$ )

Im Vergleich zum entsprechenden Aminoboran liegen die NMR-Signale bei tieferem Feld.  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNMeCu}$  gleicht in seinen Eigenschaften der von Fußstetter beschriebenen Verbindung  $\text{Me}_2\text{BNMeCu}$ .

## 6. Umsetzung mit Quecksilberchlorid

Die Umsetzung von  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  mit  $\text{HgCl}_2$  in Toluol verläuft sehr langsam. Erst nach mehreren Tagen hat alles  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  abreagiert. Neben dem mutmaßlich gebildeten  $({}^1\text{Pr}_2\text{BNMe})_2\text{Hg}$  ( $\delta {}^{11}\text{B}$  = 52,1 ppm) bildet sich als Nebenprodukt  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNMeH}$ , wobei sich mit zunehmender Reaktionszeit gleichzeitig metallisches Quecksilber abscheidet.



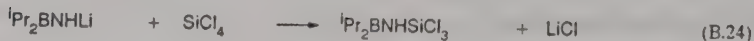
Die Isolierung des Quecksilberamides war daher nicht möglich.  $({}^1\text{Pr}_2\text{BNMe})_2\text{Hg}$  ist also schwieriger zugänglich als die von H. Fußstetter dargestellte Verbindung  $(\text{Me}_2\text{BNMe})_2\text{Hg}$ .

## 7. Umsetzung mit einer Siliciumverbindung

N-Lithioaminoborane  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{Li}$  wurden schon mehrfach erfolgreich mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu den Verbindungen  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{SiMe}_3$  umgesetzt. Die folgenden Umsetzungen sollten zeigen, ob eine Reaktion von  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{Li}$  mit  $\text{SiCl}_4$  ebenfalls ein entsprechendes Produkt liefert. Ein Versuch mit  $\text{SiCl}_4$  war bereits von H. Fußstetter in Bezug auf  $\text{Me}_2\text{BNMeLi}$  unternommen worden. Er erhielt dabei Verbindungen, die auf verschiedene Substitutionsgrade im  $\text{SiCl}_4$  schließen ließen (durch massenspektroskopische Hinweise).

### 7.1. Umsetzung von ${}^1\text{Pr}_2\text{BNHLi}$ mit $\text{SiCl}_4$

Die Umsetzung nach (B.24) verlief nicht chemoselektiv. Neben der Verbindung  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNHSiCl}_3$  entstanden ca 30 %  ${}^1\text{Pr}_2\text{BNH}_2$ . Bei der destillativen Aufarbeitung konnten die Produkte nicht getrennt werden, vielmehr entstand zusätzlich ein Zersetzungsprodukt mit  $\delta^{11}\text{B} = 51,5 \text{ ppm}$ .



${}^1\text{Pr}_2\text{BNHSiCl}_3$  läßt sich mit folgenden NMR-Daten charakterisieren:

$$\delta^{11}\text{B} (\text{C}_6\text{D}_6) = 58,0 \text{ ppm} (h_{1/2} = 250 \text{ ppm})$$

$$\delta^1\text{H} (\text{C}_6\text{D}_6) = 0,97 \text{ ppm} (d; J = 6,8 \text{ Hz})$$

$$\delta^{13}\text{C} (\text{C}_6\text{D}_6) = 19,2 \text{ ppm}$$

## 7.2. Umsetzung von $^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$ mit $\text{SiCl}_4$

Bei dieser Umsetzung (B.25) fallen zwei Nebenprodukte an -  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeH}$  ( $\delta^{11}\text{B} = 60,0 \text{ ppm}$ ) und eine geringe Menge einer unbekannten Substanz ( $\delta^{11}\text{B} = 47,9 \text{ ppm}$ ).  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeSiCl}_3$  ließ sich (durch Feststoffbildung bei niederen Temperaturen)  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch rein isolieren; jedoch zeigten sich im  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum noch Signale, die auf Vorliegen von  $(^1\text{Pr}_2\text{BNMe})_2\text{SiCl}_2$  schließen lassen (Tabelle B.12).

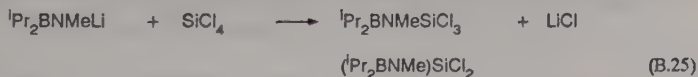


Tabelle B.11: Zuordnungsvorschlag der NMR-Daten von  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeSiCl}_3$  (A) und  $(^1\text{Pr}_2\text{BNMe})_2\text{SiCl}_2$  (B)

$$\text{A, B } \delta^{11}\text{B} (\text{C}_6\text{D}_6) = 55,4 \text{ ppm} (h_{1/2} = 420 \text{ Hz})$$

$$\text{A } \delta^{13}\text{C} (\text{C}_6\text{D}_6) = 34,4 \text{ ppm} (\text{NCH}_3); 18,2 \text{ ppm} (\text{BCH}(\text{CH}_3)_2)$$

$$\text{A } \delta^1\text{H} (\text{C}_6\text{D}_6) = 2,80 \text{ ppm} (\text{NCH}_3); \\ 0,99 \text{ ppm} (d; J = 6,2 \text{ Hz}) (\text{BCH}(\text{CH}_3)_2)$$

$$\text{B } \delta^{13}\text{C} (\text{C}_6\text{D}_6) = 43,7 \text{ ppm} (\text{NCH}_3); 17,8 \text{ ppm} (\text{BCH}(\text{CH}_3)_2)$$

$$\text{B } \delta^1\text{H} (\text{C}_6\text{D}_6) = 2,63 \text{ ppm} (\text{NCH}_3); \\ 0,95 \text{ ppm} (d; J = 6,2 \text{ Hz}) (\text{BCH}(\text{CH}_3)_2)$$

### 7.3. Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$ mit $\text{SiCl}_4$

Auch die Umsetzung (B.26) verläuft nicht eindeutig und führt zu ca 30 % Nebenprodukt ( ${}^t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$ ). Die vollständige Entfernung dieses Nebenproduktes von  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNHSiCl}_3$  bei der destillativen Aufarbeitung gelang nicht.



Die NMR-Daten sind einer mit  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$  verunreinigten Probe entnommen:

$\delta {}^{11}\text{B}$  (Pentan) = 55,5 ppm ( $h_{1/2} = 400$  Hz),

$\delta {}^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 29,7 ppm,

$\delta {}^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 1,12 ppm

## C DIBORYLAMINE

### 1. Einleitung

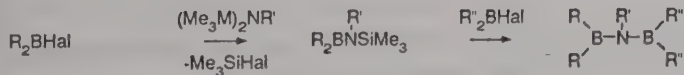
Die Verbindungsklasse der Diborylamine wurde erstmals in den sechziger Jahren beschrieben<sup>(5)</sup>. Im Gegensatz zu den thermisch nicht sonderlich stabilen Vertretern mit kleinen Resten (Me, Et) am Bor- und Stickstoff-Atom gelang es in den siebziger Jahren durch Einbau der Bor-Atome in ein Ringsystem die Stabilität der Diborylamine erheblich zu steigern<sup>(40)(41)</sup>. Ferner erwiesen sich auch Diborylamine  $(Ar_2B)_2NR$  als stabil<sup>(32)</sup>. Erst relativ spät gelang es Diborylamine mit sterisch anspruchsvollen Resten wie  $iPr$  und  $tBu$  zu synthetisieren.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Stoffgruppe der Diborylamine weiter ausgebaut und abgerundet werden.

### 2. Darstellung der Diborylamine mit nichtfunktionellen Resten

Die Synthese des Typs  $(R_2B)_2NR'$  erfolgt nach folgenden Verfahren:

1. Silazan- und Stannazanspaltung mit Diorganylborhalogeniden



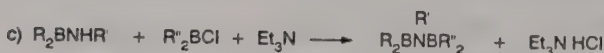
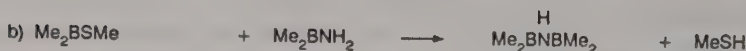
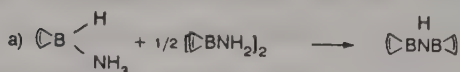
## 2. Organoborierung von Iminoboranen



## 3. Reaktion von (N-Lithioamino)diorganylboranen mit Diorganylbisborverbindungen



## 4. Weitere Verfahren



Die Silazanspaltung (1) stellt die einfachste Methode zur Synthese der Diborylamine dar. Für stabile Diorganylbisborhalogenide ist sie dann geeignet, wenn symmetrische Diborylamine dargestellt werden sollen. Asymmetrische Diborylamine sind über diese Methode schwer zugänglich, da sich die Geschwindigkeit der zweiten EN-Spaltung nicht wesentlich von der ersten unterscheidet. Daher entsteht auch bei einem Borhalogenid-Unterschuss stets etwas symmetrisches Diborylamin<sup>(41)</sup>.

Diborylamine mit Ethyl-, iso-Propyl und tert-Butyl-Resten konnten wegen der thermischen Instabilität dieser Gruppen auf diese Weise nicht dargestellt werden.

Die Organoborierung von Iminoboranen (2) stellt ein sehr aufwendiges Verfahren dar, da die Iminoborane schwieriger darzustellen sind, und auch leicht dimerisieren können. Außerdem ist durch die Zahl der bisher bekannten Iminoborane auch die Zahl der entsprechenden Diborylamine begrenzt.

Da es gelang, N-Lithioaminoborane auch mit sperrigen Resten rein darzustellen, sollten diese wichtige Edukte für Diborylamine, aber auch andere borylierte Aminoborane sein. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit weiter ausgebaut.

#### 2.1. Darstellung von Diborylaminen durch Reaktion von N-Lithioaminoboranen mit Diorganylborylverbindungen

Von zwei Ausnahmen abgesehen, wurden die N-Lithioaminoborane grundsätzlich nicht in situ eingesetzt, sondern erst nach Isolierung und Reinigung eingesetzt. Dies hat mehrere Vorteile: zum einen werden die bei der Lithiierung entstandenen Nebenprodukte abgetrennt, zum anderen ist dadurch ein stöchiometrisch exaktes Arbeiten möglich. Insbesondere bei kleineren Gruppen im N-Lithioaminoboran  $R_2BNR'Li$  oder auch im Diorganylboran  $R''_2BX$  kommt es sowohl bei Unterschuß als auch bei Überschuß von  $R''_2BX$  zu Nebenprodukten. Neben dem zu  $R_2BNR'Li$  entsprechenden Aminoboran  $R_2BNR'H$  (das evtl. auf Hydrolyse zurückzuführen ist) findet man vor allem gemischte Trialkylborane  $R_2R'B$ ,  $RR''_2B$  sowie Borazine. Diese Verbindungen entstehen vermutlich als Folgeprodukte von bereits gebildeten Diborylaminen, deren Zersetzung durch

Dialkylborhalogenide gefördert wird<sup>(5)</sup>. (Siehe hierzu auch C.2.2. Stabilität der Diborylamine).

Ist das Bor im Diorganylboran dagegen in einen Cyclus integriert, fallen die oben genannten Nebenprodukte nicht an.

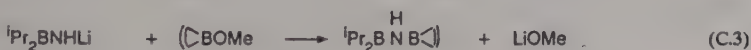
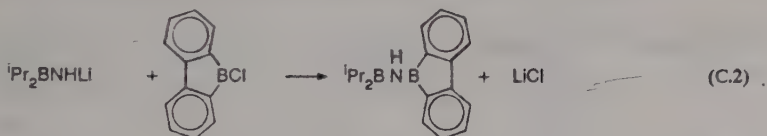
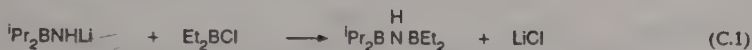
Die dargestellten Diborylamine mit iso-Propyl- und tert-Butyl-Resten können auf Grund von Dehydroborierungsreaktionen i.a. nicht destillativ gereinigt werden<sup>(3)</sup>. Da sie schwer flüchtig sind, ist es möglich, die genannten Verunreinigungen im Vakuum abziehen, während das Diborylamin NMR-spektroskopisch frei von Verunreinigungen zurückbleibt.

Die schlechte Löslichkeit der meisten N-Lithioaminoborane in unpolaren Lösungsmitteln bedingt eine heterogene Reaktionsführung. Dies ist aber kein Nachteil, da das Amid in der flüssigen Phase automatisch in großer Verdünnung vorliegt. Es wird damit ein großer Überschuß an dieser Verbindung während des Zutropfens der  $R''_2BX$ -Lösung vermieden, wenn das N-Lithioaminoboran vorgelegt wird.

Versuche, in homogener Phase mit polaren Lösungsmitteln zu arbeiten, brachten keinerlei Vorteile. Ether als Lösungsmittel unterliegt durch die Lithiumverbindungen rasch der Etherspaltung, so daß bei sehr reaktiven Verbindungen mit Nebenprodukten gerechnet werden muß. Toluol, in dem einige N-Lithioaminoborane vollständig löslich sind (siehe Kapitel B.1.1.) erschwert auf Grund des hohen Siedepunktes das Entfernen des Lösungsmittels vom Produkt. Eine Verringerung von Nebenprodukten konnte nicht beobachtet werden, eher eine Erhöhung.

### 2.1.1. Darstellung von Diborylaminen mit $^1\text{Pr}_2\text{BNHLi}$

Wie in Kapitel B.1.1. erwähnt, ist  $^1\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  in Pentan mäßig löslich. Die Umsetzung in diesem Lösungsmittel erfolgte bei  $-60$  bis  $-70$  °C, wobei  $^1\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  vorgelegt, und die Diorganylboranlösung unter Rühren zugetropft wurde. Dabei entstand unlösliches  $\text{LiCl}$ .

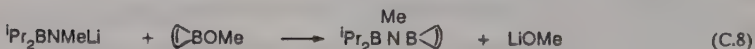
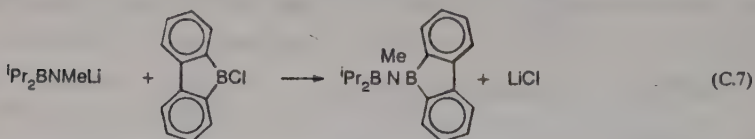
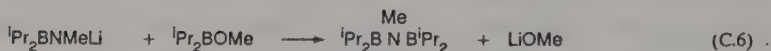
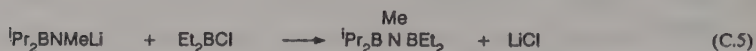
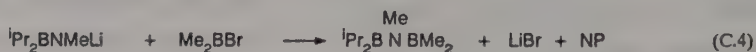


Mit Ausnahme von  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{Bf}_2$  sind alle dargestellten Diborylamine gut löslich und werden in guten Ausbeuten (88 % bzw. 86 %) erhalten.

Aus den Lösungen von  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{Bf}_2$  und  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{Me}_5)_2$  fielen nach längerer Lagerung Kristalle aus. Im ersten Fall handelt es sich laut Massenspektrum entweder um  $\text{Bf}_2\text{N}(\text{H})\text{Bf}_2$  oder um  $\text{Bf}_2\text{N}(^1\text{Pr})\text{Bf}_2$ . Im zweiten Fall konnten die Kristalle eindeutig als  $(\text{C}_6\text{Me}_5)_2\text{BN}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{Me}_5)_2$  identifiziert werden (siehe experimenteller Teil Versuch C.2).

### 2.1.2. Darstellung von Diborylaminen mit $^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$

In Analogie zu den Reaktionen C.1 bis C.3 konnten folgende Diborylamine, die eine  $^1\text{Pr}_2\text{BNMe}$ -Gruppe enthalten, dargestellt werden.

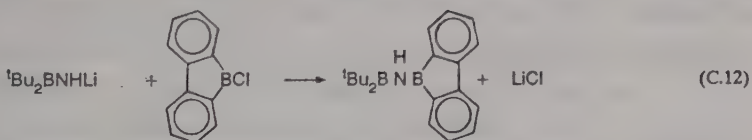
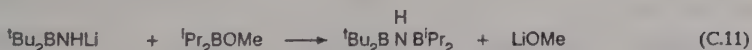
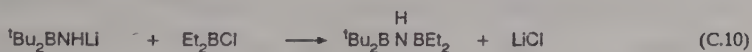
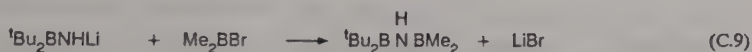


Von diesen Diborylaminen, die in Pentan sehr gut löslich sind, fiel das hellgelb gefärbte  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$  als einziges Diborylamin kristallin an. Neben einer Synthese in Pentan wurde auch versucht, diese Verbindung in homogener Phase mit Toluol als Lösungsmittel darzustellen. Während bei der Reaktionsführung in Pentan NMR-spektroskopisch keine Verunreinigungen im Produkt festgestellt wurden, führt die Verwendung von Toluol zu einem Nebenprodukt ( $\delta^{11}\text{B} = 52,6 \text{ ppm}$ ). Erhitzen unter Rückfluß fördert eine Zersetzung der Produkte: Die NMR-spektroskopischen Daten legen die Bildung von  $\text{BflN}(\text{Me})\text{Bfl}$ ,  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})^i\text{Pr}$  und evtl. noch  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeH}$  nahe.

Die Umsetzung von  ${}^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  mit  $\text{Me}_2\text{BBr}$  (C.4) ist mit mehreren Schwierigkeiten gekennzeichnet. Wegen der großen Instabilität und vermutlich auch wegen der "Agressivität" des  $\text{Me}_2\text{BBr}$  konnte dieses Diborylamin nicht in Substanz isoliert werden. Über vermutliche Nebenreaktionen wird in Kapitel C.2.2.1. eingegangen.

### 2.1.3. Darstellung von Diborylaminen mit ${}^t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$

Die folgenden Verbindungen wurden in Pentan bei tiefen Temperaturen dargestellt und führen zu löslichen Diborylaminen.



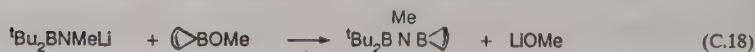
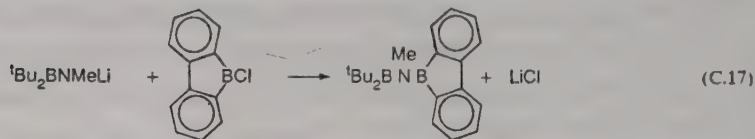
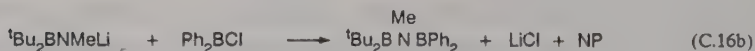
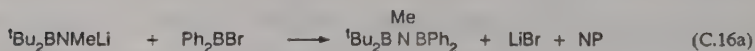
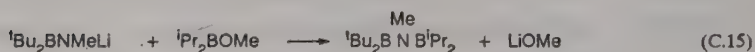
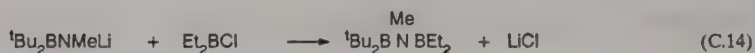
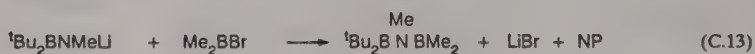
Reaktion (C.9) liefert noch mehr Nebenprodukte als die analoge Umsetzung (C.4). Das entstandene Diborylamin läßt sich nicht von den Nebenprodukten abtrennen, und "zerfällt" beim destillativen Aufarbeiten (ca 50 °C / ÖV) in weitere Nebenprodukte (siehe Kapitel C.2.2.1.).

Die Isolierung des Diborylamins der Reaktion (C.12) war mit Schwierigkeiten verbunden. Nach Abziehen einer geringen

Menge Nebenprodukt ( $t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$ ) fiel das Diborylamin zunächst als Öl an. Nach langwierigen Kristallisationsversuchen konnte das Produkt fest erhalten werden; allerdings schien es laut Massenspektrum mit geringfügigen Mengen an  $\text{BflN(H)Bfl}$  verunreinigt zu sein. Allerdings könnte sich diese Verbindung auch durch thermische Zersetzung im Massenspektrometer gebildet haben.

#### 2.1.4. Darstellung von Diborylaminen mit $t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$

Mit  $t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$  wurden gemäß den Gleichungen (C.13) bis (C.18) eine Reihe von Di-tert-butylboryl-diorganylboryl-methylaminen gewonnen.



Reaktion (C.15) läuft bei RT in Pentan sehr langsam ab, daher ist Erhitzen unter Rückfluß notwendig, womit aber mehr Nebenprodukte entstehen und  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$  nur mehr mit 50 % Ausbeute erhalten wird.  ${}^t\text{Bu}_2\text{BOMe}$  reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$ . Für eine nucleophile Substitution scheint hier die sterische Grenze erreicht zu sein.

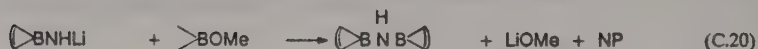
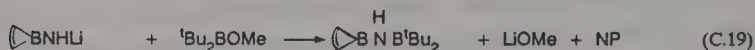
Reaktion (C.16) wurde mit  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  und mit  $\text{Ph}_2\text{BCl}$  durchgeführt, wobei mit dem reaktiveren  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  gemäß  ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Verfolgung mehr Nebenprodukte anfallen. Die Isolierung von reinem  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$  (z.B. durch Umkristallisieren) gelang dabei nicht. Bei Vorliegen von geringsten Mengen an Verunreinigungen fällt die Verbindung "margarineartig" an. Nebenprodukte sind vor allem Trialkylborane, Borazine sowie unbekannte Substanzen, die eine  ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von 68 ppm und 53 ppm zeigen.

Auch bei Reaktion (C.17) fallen  ${}^t\text{Bu}_3\text{B}$ ,  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNMeH}$  und ein Borazin an; doch kann  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BfI}$  durch Umkristallisieren in farblosen, nadelförmigen Kristallen isoliert werden. Von diesen Kristallen konnte eine röntgenographische Strukturanalyse durchgeführt werden (vgl. Kapitel C.3)(<sup>1</sup>). 9-Methoxy-9-BBN reagiert mit  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$  (C.18) glatt zu  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})9\text{-BBN}$  (96 % Ausbeute).

Reaktion (C.13) zeigt wiederum nicht zufriedenstellende Ergebnisse. Die Diborylaminbildung wird von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet, wobei die entstandenen Nebenprodukte nicht abgetrennt werden können (siehe Kapitel C.2.2.1.)

### 2.1.5. Darstellung von Diborylaminen mit $\triangleleft\text{BNHLi}$

Zur Synthese von Diborylaminen ist  $\triangleleft\text{BNHLi}$  ungeeignet, da zu einem erheblichen Teil Nebenprodukte entstehen<sup>(3)</sup>.

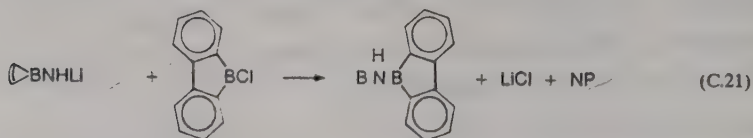


So liefert Reaktion (C.19) in Pentan oder THF neben wenig  $\triangleleft\text{BN}(\text{H})\text{B}^t\text{Bu}_2$  gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum weitere borhaltige Spezies:  $(\triangleleft\text{B})_2\text{NH}$ ,  $({}^t\text{Bu}_2\text{B})_2\text{NH}$ ,  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$ ,  $\triangleleft\text{BOMe}$ , Borazine, verschiedene Borate und weitere unbekannte Substanzen.

Das Diborylamin  $(9\text{-BBN})_2\text{NH}$  entstand mit 80 %; Nebenprodukt ist mit 20 % vermutlich  $(9\text{-BBNH}_2)_2$  ( $\delta^{11}\text{B} = -1,8 \text{ ppm}$ ). In THF setzten sich die Komponenten nicht um.

Die Diborylamine  $\text{R}_2\text{BN}(\text{R}')\text{B}\triangleleft$  und  $\text{R}_2\text{BN}(\text{R}')\text{Bfl}$  sind instabil und zersetzen sich im Laufe der Zeit.

Da  $\triangleleft\text{BN}(\text{H})\text{Bfl}$  auf anderem Wege nicht zugänglich erschien, wurde Reaktionsweg (C.21) eingeschlagen.

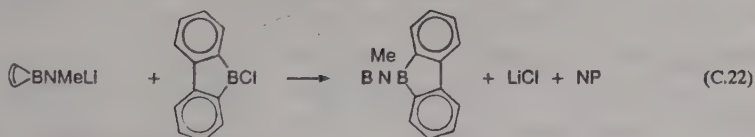


Bei RT in Benzol findet keine Reaktion statt. Beim Erhitzen unter Rückfluß entstehen vor allem Borate ( $\delta^{11}\text{B} = -0,9 \text{ ppm}$ ); ferner könnte  $(\triangleleft\text{B})_2\text{NH}$  entstanden sein, da dessen  $^{11}\text{B}$ -Signal mit dem von  $\text{BflCl}$  (61,5 ppm) zusammenfällt.

Gibt man Ether zu, und erhitzt unter Rückfluß, so verschwindet das Signal bei 61,5 ppm, und es treten Signale bei 56,2; 0,6 und -3,8 ppm auf, von denen das erste 9-BBN-N(H)Bfl, die beiden anderen Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 zuzuordnen sind. Entstandenes  $[(\Delta\text{BNH}_2)_2]$  (-1,7 ppm) kann durch Umkristallisieren weitgehend abgetrennt werden. Offenbar erfolgt also eine Symmetrisierung des Diborylamins BflN(H)9-BBN.

#### 2.1.6. Darstellung von Diborylaminen mit $\Delta\text{BNMeLi}$

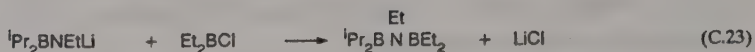
Wie  $\Delta\text{BNHLi}$  erwies sich auch  $\Delta\text{BNMeLi}$  als ungeeignetes Reagens für Diborylaminsynthesen wie das Beispiel (C.22) zeigt.



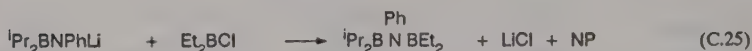
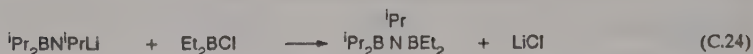
Laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum entstehen vornehmlich  $\Delta\text{BR}$  (87,4 ppm),  $(\Delta\text{B})_2\text{NMe}$  (63,4 ppm),  $\Delta\text{BN(Me)Bfl}$  (63,4 ppm und 50,9 ppm) sowie ein Borat (6,3 ppm). Die Zuordnung wird durch  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gestützt. Das Unlösliche enthält laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nicht abreagiertes  $\Delta\text{BNMeLi}$  ( $\delta^{11}\text{B}$  (d-Toluol) = 48,5 ppm).

### 2.1.7. Darstellung von Diborylaminen mit $^i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{Li}$

Um den Einfluß des Restes  $\text{R}'$  am Stickstoff in den Diborylaminen hinsichtlich Bindungsverhalten und Struktur kennenzulernen, sollten am Beispiel der Verbindungsklasse  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$  auch Verbindungen mit  $\text{R}' > \text{Me}$  synthetisiert werden.



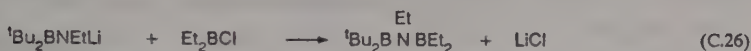
$^i\text{Pr}_2\text{BNEtLi}$  wurde in situ eingesetzt bei  $-78^\circ\text{C}$  in Pentan. Entstandene Nebenprodukte ( $\text{R}_3\text{B}$ ,  $\text{R}_2\text{BOH}$  und  $^i\text{Pr}_2\text{BN}^{\text{EtH}}$ ) konnten im Vakuum entfernt werden, sodaß  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$  in 74 proz. Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten wurde.



Analog erhielt man nach Gleichung (C.24)  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(^i\text{Pr})\text{BEt}_2$  in 94proz. Ausbeute; dabei wurde allerdings festes, gereinigtes  $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrLi}$  eingesetzt. Im Gegensatz dazu gelang die Isolierung von reinem  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Ph})\text{BEt}_2$ , das nach (C.25) entsteht, nicht.

### 2.1.8. Darstellung von Diborylaminen mit ${}^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{Li}$

Durch den sterischen Anspruch der Di-tert-butylboryl-Gruppe unterliegen Diborylamine mit diesem "Baustein" a priori besonderen Gesetzen. Daher sollte geprüft werden, ob die Di-tert-butylboryl im  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R}')\text{BEt}_2$  große Gruppen toleriert.



In situ eingesetztes  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNEtLi}$  reagiert glatt nach (C.26) zu  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$  (61 % Ausbeute).

Bei Lithiierung von  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  mit  ${}^t\text{BuLi}$  konnte kein festes  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrLi}$  isoliert werden. Um zu prüfen, ob in der Reaktionslösung definitiv kein N-Lithioaminoboran vorhanden war, wurde diese Lösung mit  $\text{EtBCl}_2$  umgesetzt. Wie Versuch C.19 (exp. Teil) aufzeigt, entstehen dabei außer  $\text{LiCl}$  zwei Trialkylborane (wahrscheinlich  ${}^t\text{Bu}_2\text{EtB}$  und  ${}^t\text{BuEt}_2\text{B}$ ) sowie das Aminoboran  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ , jedoch kein  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\overset{i}{\text{Pr}})\text{BEt}_2$ .

### 2.2. Zur Stabilität der Diborylamine

Wie gezeigt, verlaufen die Synthesen der Diborylamine nicht immer chemospezifisch, da z.T. Nebenprodukte entstehen. Die Nebenproduktbildung hängt dabei sowohl vom eingesetzten N-Lithioaminoboran als auch vom Diorganylboran ab.

### 2.2.1. Umsetzungen von $R_2BNR'Li$ mit $Me_2BBr$

Tabelle C.1 enthält die  $^{11}B$ -NMR-Ergebnisse der Reaktionslösungen. Man erkennt, daß mit zunehmendem sterischen Anspruch der Reste im N-Lithioaminoboran die Zahl der Nebenprodukte zunimmt.

Im Fall (1) liegt zunächst neben dem Diborylamin (57,7 ppm) auch  $^iPr_2BBr$  (81,3 ppm) vor. Jedoch zerfällt  $^iPr_2BN(Me)BMe_2$  beim Versuch, das Lösungsmittel im Vakuum bei RT abzusaugen, in ein Trialkylboran und ein Borazin.

Im Fall (2) entsteht kein Borazin-Derivat. Wahrscheinlich entsteht neben dem Diborylamin  $^tBu_2BN(H)BMe_2$  (Zuordnung  $\delta^{11}B = 60,3$  und  $56,0$  ppm) noch das Diborylamin  $Me_2BN(H)BMe_2$  (56,0 ppm). Darüberhinaus werden Signale für  $^tBu_3B$  (82,3 ppm) und  $^tBu_2BNH_2$  (48,5 ppm) gefunden. Nach Entfernen von Lösungsmittel zerfällt  $Me_2BN(H)BMe_2$  weitgehend.

Im Fall (3) entsteht von Anfang an eine Vielzahl von Nebenprodukten. Durch Entfernen von Lösungsmittel steigt die Menge an Nebenprodukten weiter an. Die Verschiebungen des Diborylamins  $^tBu_2BN(Me)BMe_2$  werden mit 72,6 ppm und 44,5 ppm angenommen. Als Nebenprodukte werden  $^tBu_2MeB$  (85,1 ppm),  $^tBu_3B$  (82,4 ppm),  $Me_2BN(Me)BMe_2$  (58,8 ppm),  $R_2BOH$  (50,8 ppm),  $^tBu_2BNMeH$  (46,3 ppm) und ein Borazin (35,9 ppm) zugeordnet.

Tabelle C.1:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen  
 $\text{R}_2\text{BNR}'\text{Li} + \text{Me}_2\text{BBr}$  und der Produkte nach Ab-  
ziehen von Lösungsmittel und fluchtigen An-  
teilen

1)  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi} + \text{Me}_2\text{BBr}$

|                                       |             |             |             |
|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Reakt. (Pentan):                      | 81,3<br>(1) | 57,7<br>(2) |             |
| Produkt ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): | 85,8<br>(1) | 81,8<br>(4) | 36,2<br>(8) |
| Falle ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):   | 85,8<br>(1) | 82,1<br>(1) | 36,4<br>(1) |

2)  $^t\text{Bu}_2\text{BNHLi} + \text{Me}_2\text{BBr}$

|                                           |             |             |              |             |             |
|-------------------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| Reakt. (Pentan):                          | 83,3<br>(2) | 60,8<br>(2) | 57,4<br>(16) | 49,7<br>(1) |             |
| Produkt (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): | 82,3<br>(3) | 60,3<br>(2) | 56,0<br>(3)  | 51,0<br>(1) | 48,5<br>(1) |

3)  $^t\text{Bu}_2\text{BNMeLi} + \text{Me}_2\text{BBr}$

|                                           |             |              |              |              |             |             |             |             |
|-------------------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Reakt. (Pentan):                          | 83,0<br>(4) | 73,3<br>(2)  | 59,5<br>(10) | 51,4<br>(1)  | 47,1<br>(1) | 45,0<br>(1) | 36,5<br>(1) |             |
| Produkt (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): | 85,1<br>(1) | 82,4<br>(10) | 72,6<br>(1)  | 58,8<br>(10) | 50,8<br>(2) | 46,3<br>(1) | 44,5<br>(1) | 35,9<br>(1) |

Die Intensitäten sind in Klammern angegeben.

Im Fall 1) wurden die abgezogenen Produkte aufgefangen und ebenfalls untersucht.

### 2.2.2. Umsetzungen von $R_2BNR'Li$ mit anderen Diorganylboranen

In Tabelle C.2 werden alle Nebenprodukte, die  $^{11}B$ -NMR-spektroskopisch in den verschiedenen Reaktionslösungen festgestellt wurden, aufgelistet. In einer Reihe von Fällen liegt der Anteil der Nebenprodukte unter 5 % der Gesamtbormenge. Sie sind daher durch Integrieren nicht mehr sicher erfaßbar.

Ferner werden soweit möglich, die Bestandteile der im Vakuum flüchtigen, borhaltigen Substanzen angegeben. Verbindungen, die flüchtiger als das Lösungsmittel sind, wurden meist nicht erfaßt.

Aus der Tabelle läßt sich eine gewisse Konsequenz in der Nebenproduktbildung ableiten. Insbesondere bei Verwendung von Halogeniden für  $R_2BX$  kommt es zur Bildung verschiedener Trialkylborane. Wegen der ähnlichen Verschiebungswerte in der  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie sind sie dabei nicht eindeutig zu unterscheiden (84 bis 87 ppm für  $R_3B$  mit  $R \neq tBu$ ). Nur  $tBu_3B$  ist wegen seiner spezifischen Verschiebung (83 ppm) exakt zu ermitteln.

Bei größeren Resten in  $R_2BX$  tritt das Trialkylboran  $tBu_3B$  (aus  $tBu_2BNR'Li$ ) auf, bei kleineren Resten (speziell  $Et_2BCl$ ) entstehen neben  $tBu_3B$  und  $^iPr_2EtB$  auch gemischte Trialkylborane ( $tBu_2EtB$ ,  $^iPr_2EtB$ ).

Tabelle C.2:  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch festgestellte Verunreinigungen in verschiedenen Diborylaminreaktionslösungen

|                                                          | Reaktionslösung |      |      |      | ("Abgezogenes") |       |           |                 |
|----------------------------------------------------------|-----------------|------|------|------|-----------------|-------|-----------|-----------------|
| $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BfL}$             |                 |      |      | 49,7 |                 |       |           |                 |
| $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}$               |                 |      |      | 51,7 | 49,9            |       |           |                 |
| $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^1\text{Pr}_2$ |                 |      |      | 53,2 | 46,5            | (52,0 | 47,3)     |                 |
| $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}$              |                 |      |      | 49,8 | 48,3            |       |           |                 |
| $^1\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BPh}_2$           | 82,1            |      |      |      | 42,1            |       |           |                 |
| $^1\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BfI}$             |                 |      |      |      | 49,5            |       |           |                 |
| $^1\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^1\text{Pr}_2$ |                 | 68,9 | 53,0 | 50,0 | 47,4            | 33,3  | 3,9       |                 |
| $^1\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$          | 77,9            | 68,1 | 53,6 |      |                 | 37,3  | (78,0     | 53,7 47,0)      |
| $^1\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BfI}$            | 82,5            |      |      |      | 47,4            | 36,3  | (49,1     | 35,6)           |
| $^1\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}$              |                 |      | 52,2 |      |                 | 42,6  |           |                 |
| $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$           | 87,1            |      |      |      | 49,4            |       | (37,3     | 31,6 18,3)      |
| $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$          |                 |      | 60,0 |      | 47,5            |       |           |                 |
| $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$          | 87,4            | 85,3 |      | 53,1 | 47,4            |       | (87,2     | 85,1 53,0 47,2) |
| $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{iPr})\text{BEt}_2$         | 87,3            | 78,2 | 53,1 |      | 46,5            |       |           |                 |
| $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Ph})\text{BEt}_2$          | 87,6            | 84,3 | 62,4 |      | 49,7            |       |           |                 |
| $^1\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$          | 87,7            |      | 61,0 | 51,2 |                 |       |           |                 |
| $^1\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$          | 87,6            | 82,4 | 78,5 | 72,8 | 46,5            | (87,2 | 82,1 46,2 | 36,5 -4,5)      |

Anmerkung zu Tabelle C.2:

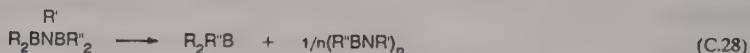
Die in Klammern angegebenen Verschiebungen entsprechen den Borverbindungen, die im Vakuum vom Produkt abgetrennt und gesondert aufgefangen wurden.

Die Signale bei ca 50 ppm könnten durch Sauerstoff-Bor-Verbindungen wie  $\text{R}_2\text{BOH}$  auf Grund von Hydrolyse hervorgerufen worden sein.

Bei den Verbindungen mit einer Verschiebung von 46-49 ppm sollte es sich um das jeweils zu Grunde liegende Aminoboran  $R_2BNR'H$  handeln (Vergleichswerte siehe Tabelle A.1c,d). Da die entsprechenden Hydrolseverbindungen  $R_2BOH$  meist fehlen, geht das Aminoboran nicht auf Hydrolyse des Diborylamins zurück. Auffallend ist, daß Borazine nur selten auftreten.

### 2.2.3. Zur Bildung der Nebenprodukte

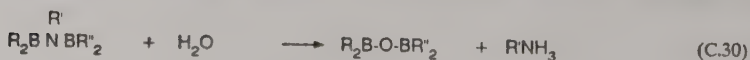
Die ersten Diborylamine, die symmetrisch mit kleinen Resten (Me, Et) substituiert waren, erwiesen sich als thermodynamisch instabil. Sie zerfielen vornehmlich in Trialkylborane und Borazine<sup>(5)(40)(41)</sup>.

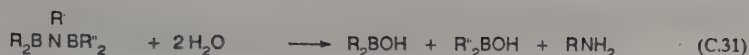


Wie in Kapitel C.2.2.2. gezeigt, spielt diese Reaktion (C.28) für Diborylamine mit größeren Resten kaum eine Rolle. Jedoch dürfte sie für die Verbindungen  $R_2BN(R')BMe_2$  gelten. Das dabei beobachtete Auftreten von symmetrischen Diborylaminen könnte auf einer Umborylierung beruhen (C.29).

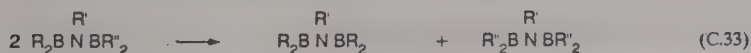


Bei einer Hydrolyse von Diborylamin sollten nach Gleichung (C.30) und (C.31) neben den Aminoboranen auch Bor-Sauerstoff-Verbindungen entstehen. Ihr Fehlen deutet darauf hin, daß die Aminoborane vorzugsweise anders gebildet werden.

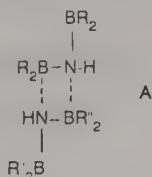




Das Auftreten symmetrischer Diborylamine kann aber auch auf einen  $\text{R}_2\text{B}$ -Austausch zwischen  $\text{R}_2\text{BN}(\text{R}')\text{BR}''_2$ -Molekülen zurückgehen. So konnten in den Lösungen, die reines Diborylamin enthielten nach einiger Zeit  $\text{R}_2\text{BN}(\text{R}')\text{BR}_2$  und  $\text{R}''_2\text{BN}(\text{R}')\text{BR}''_2$  nachgewiesen werden. Z.B. entstand in der Lösung von  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{Bfl}$  und  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{Bfl}$  das neue Diborylamin  $\text{Bfl}(\text{N})\text{Bfl}$  und bei  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}\triangleleft$  die neue Verbindung  $\triangleleft\text{BN}(\text{H})\text{B}\triangleleft$ . Ob sich im Gegenzug  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}{}^i\text{Pr}_2$  und  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}{}^t\text{Bu}_2$  bildeten, konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, da sich noch nicht abtrennbare, ursprüngliche Diborylamine in der Lösung befanden.



Da dieses Symmetrieprinzip nur bei Diborylaminen  $\text{R}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}'_2$ , nicht aber bei  $\text{R}_2\text{BN}(\text{R}')\text{BR}''_2$  erfolgt, spielen sterische Effekte für die Bildung des zu fordernden Zwischenproduktes A eine erhebliche Rolle.

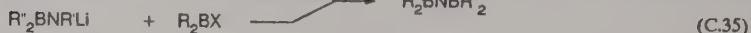
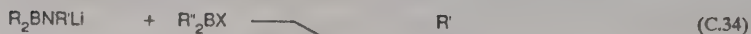


#### 2.2.4. Sterische Belastbarkeit von Diborylaminen

Wie in Kapitel C.2.1.8. angeführt, sind der Anwendung der N-Lithioaminoborane zur Synthese der Diborylamine sterische Grenzen gesetzt. Eine weitere Begrenzung besteht im Ausbleiben der N-Metallierung von Aminoboranen. So ist  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNEtLi}$  noch synthetisierbar, im Gegensatz zu  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrLi}$ . Damit bleibt die Frage, ob Diborylamine mit dem Grundgerüst  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}({}^i\text{Pr})\text{BR}_2$  im Prinzip darstellbar sind, unbeantwortet. P. Paetzold et al. <sup>(42)-(45)</sup> haben Diborylamine des Typs  $\text{REtBN}({}^t\text{Bu})\text{BEt}_2$  mit  $\text{R} = \text{Et}, {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$  durch Organoborierung von Iminoboran dargestellt. Dieses Faktum und auch eigene Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß der N-ständige Rest R das Molekül weniger belastet als die Substituenten am Bor.

#### 2.2.5. Wahl des Reaktionsweges

Asymmetrische Diborylamine können auf zwei alternativen Wegen hergestellt werden:



Reihenuntersuchungen wurden nicht durchgeführt. Doch lassen sich aus den bisherigen Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen:

- a) Die Einführung der  $\text{Me}_2\text{B}$ -Gruppen mit  $\text{Me}_2\text{BBr}$  ist ungeeignet (siehe Kapitel C.2.1.2., C.2.1.3., C.2.1.4. und C.2.2.1.). Daher könnte Reaktionsweg  $\text{Me}_2\text{BNR}'\text{Li} + \text{R}_2\text{BX}$  ( $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$ ) vorteilhafter sein.

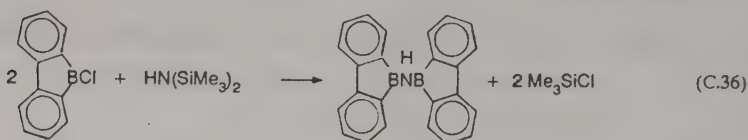
- b)  $\text{Et}_2\text{BCl}$  erwies sich als ausgezeichnetes Borylierungsmittel
- c) Bei den Bausteinen  $^i\text{Pr}_2\text{B}$  und  $^t\text{Bu}_2\text{B}$  können beide Reaktionswege eingeschlagen werden.
- d) Zur Einführung der Borylgruppe  $\text{Ph}_2\text{B}$  mittels  $\text{Ph}_2\text{BHal}$  verwendet man zweckmäßig  $\text{Ph}_2\text{BCl}$ , da dann weniger Nebenprodukte anfallen. Ergebnisse zum Reaktionsweg über  $\text{Ph}_2\text{BNR}'\text{HLi}$  liegen nicht vor.
- e) Die Einführung der 9-Borafluorenyl-Gruppe ist nur über sein Chlorid möglich.  $\text{BflNR}'\text{Li}$  kann nicht eingesetzt werden, da  $\text{BflNR}'\text{H}$  schwer zugänglich ist, und zudem dieser auftritt.
- f) Die Einführung der 9-BBN-Einheit gestaltet sich einfach, wenn 9-MeO-9-BBN eingesetzt wird. Bei der Darstellung von  $\text{LiR}'\text{N-9-BBN}$  treten unvermeidlich Verunreinigungen, wie z.B. Borate auf, die nicht abgetrennt werden können.

### 2.3. Darstellung von Diborylaminen durch Silazanspaltung

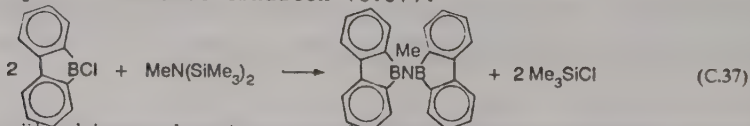
Die Methode, Diborylamine aus N-Lithioaminoboran  $R_2BNR'Li$  darzustellen, setzt voraus, daß  $R_2BNR'Li$  synthetisierbar ist. Für  $R_2B = BfI$  war dies nicht möglich, daher wurde der Weg über die Silazanspaltung eingeschlagen. Außerdem ist das Produkt  $BfI N(R)BfI$  mit  $R = H, Me$  in Pentan nicht löslich, und hätte bei gewohnter Reaktionsführung über N-Lithioaminoboran kaum vom anfallenden  $LiCl$  abgetrennt werden können.

#### 2.3.1. Darstellung von Bis(9-borafluoren-9-yl)amin und von Bis(9-borafluoren-9-yl)methylamin

9-Chlor-9-borafluoren wurde mit Hexadimethylsilylamin in siedendem Toluol umgesetzt (C.36). Mit Pentan wurde das Diborylamin als gelbes Pulver gefällt (48 % Ausbeute).



Analog wurde gelbes Bis(9-borafluoren-9-yl)methylamin in 55 proz. Ausbeute erhalten (C.37).



Darüberhinaus konnten aus dem Filtrat durch Einengen dunkelrote Kristalle unbekannter Zusammensetzung erhalten werden.

#### 2.4. Besonderheiten der Diborylamine BflN(H)Bfl und BflN(Me)Bfl

Im Gegensatz zu den meisten Diborylaminen ist BflN(R)Bfl (R = H, Me) in Pentan unlöslich. In der Toluollösung zeigen die neuen Diborylamine noch gute Löslichkeit. Sind sie aber einmal in festem Zustand isoliert worden, sind sie wesentlich schwerer löslich.

So reicht ihre Löslichkeit nicht aus,  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren aufzunehmen.

$^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch zeigen sich in der Reaktionslösung zunächst zwei Signale (63,5 ppm und 44,6 ppm für R = H bzw. 62,2 ppm und 45,4 ppm für R = Me), nach der Isolierung sind die beiden Diborylamine nur noch durch ein einziges Signal gekennzeichnet (Tabelle C.3a). Dies ist als Hinweis auf eine Strukturveränderung zu werten.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tabelle C.3b) ist für alle Sechsringe der Heteroaromatengruppen nur ein Datensatz zu erkennen, Folge gleichartig gebundener Borylgruppen und freier Rotation (eine "orthogonale" Einstellung der Borylgruppen zum  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Stickstoff scheidet auf Grund der Verschiebungsdaten aus). So wird für beide Verbindungen die in Kapitel C.3. näher erläuterte Konformation B mit Verdrillung beider Borylgruppen um die BN-Bindung angenommen.

Die Massenspektren (Tabelle C.4a und C.4b) zeigen die große Stabilität dieser Verbindungen. Im Gegensatz zu den übrigen Diborylaminen treten Molekülpeaks auf, für BflN(H)Bfl mit 30 proz. Intensität. Auch die BN-Spaltung unter Erhalt der

Borylgruppe ist ungewöhnlich. So ist in beiden Fällen BflNR Basispeak.

Die IR-Spektren zeigen die für Aromaten charakteristischen Banden. Die NH-Valenzschwingung liegt erwartungsgemäß bei  $3340\text{ cm}^{-1}$  (Tabelle C.5).

Tabelle C.3: NMR-Daten von BflN(R)Bfl aufgenommen in d-Toluol

a)  $\delta^{11}\text{B}$  (ppm) ,  $h_{1/2}$  (Hz)

| R    | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ |
|------|-----------------------|-----------|
| H    | 52,2                  | (615)     |
| Me   | 56,7                  | (730)     |
| r.K. | 48,2                  | (325)     |

b)  $\delta^{13}\text{C}$  (ppm)

| R    | C6    | C1    | C     | C     | C4    | C5    | NCH <sub>3</sub> |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| H    |       |       | 133,4 | 133,1 | 127,7 | 120,0 |                  |
| Me   | 153,8 | 140,2 | 135,3 | 132,9 | 127,6 | 119,9 | 38,0             |
| r.K. | 143,5 | 153,2 | 135,1 | 132,1 | 127,7 |       |                  |

c)  $\delta^1\text{H}$  (ppm)

| R    | Bfl           | NCH <sub>3</sub> |
|------|---------------|------------------|
| H    | 7,65-6,72 (m) |                  |
| Me   | 7,49-6,78 (m) | 3,43             |
| r.K. | 7,52-6,64     |                  |

Anmerkung zu Tabelle C.3:

r.K. sind die separat isolierten, roten Kristalle nach (C.37)

Tabelle C.4a: Massenspektrum von  $\text{BflN(Me)Bfl}$

| m/e | Int | Fr     | m/e | Int | Fr     |
|-----|-----|--------|-----|-----|--------|
| 355 | 0,1 | M      | 163 | 32  | Bfl    |
| 192 | 100 | BflNMe | 152 | 5   |        |
| 180 | 15  |        | 96  | 12  | BflNMe |

Tabelle C.4b: Massenspektrum von  $\text{BflN(H)Bfl}$

| m/e | Int | Fr               | m/e  | Int | Fr               |
|-----|-----|------------------|------|-----|------------------|
| 341 | 30  | M                | 89,5 | 5   | $\text{BflNH}_2$ |
| 179 | 100 | $\text{BflNH}_2$ |      |     |                  |
| 152 | 27  |                  |      |     |                  |

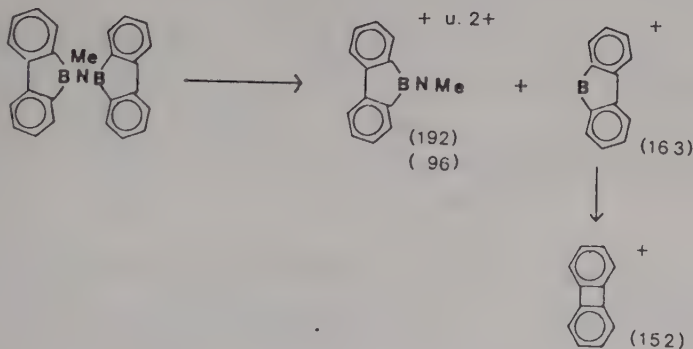


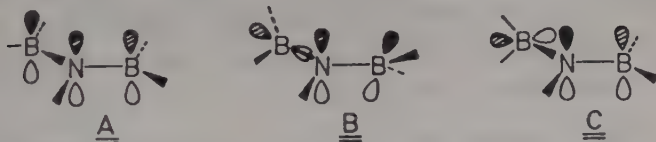
Abb. C.1: Zerfall von  $\text{BflN(Me)Bfl}$  im Massenspektrometer

Tabelle C.5: IR-Daten der Verbindungen BfI<sub>2</sub>N(R)BfI mit  
R = H, Me in cm<sup>-1</sup>

|               | BfI <sub>2</sub> N(H)BfI | BfI <sub>2</sub> N(Me)BfI | rote K   |
|---------------|--------------------------|---------------------------|----------|
| $\nu$ (NH)    | 3340 (w)                 |                           |          |
| $\nu$ (CH)    | 3040 (w)                 | 3040 (w)                  | 3040 (w) |
| $\nu$ (C=C)   | 1600 (s)                 | 1600 (s)                  | 1600 (s) |
|               | 1590 (m)                 | 1590 (m)                  | 1585 (s) |
|               | 1570 (m)                 | 1565 (w)                  | 1570 (w) |
| $\delta$ (CH) | 770 (m)                  | 765 (m)                   |          |
|               | 730 (s)                  | 730 (s)                   |          |
|               | 720 (s)                  |                           |          |

### 3. Zur Struktur der Diborylamine

Nach bisher vorliegenden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten kann man auf folgende drei Konformationen innerhalb der Reihe der Diborylamine schließen.



Konformationstyp A repräsentiert die Struktur, die der theoretischen Vorstellung als Resultat von  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung von Bor und Stickstoff am nächsten kommt. Das Grundgerüst  $\text{C}_2\text{BNBC}_2$  ist planar, die  $\text{p}_z$ -Orbitale von Bor und Stickstoff überlappen optimal. Es resultiert eine den Aminoborane ähnliche  $^{11}\text{B}$ -Verschiebung.

Im Konformationstyp B findet eine etwa gleichartige Verdrillung beider Borylgruppen um die jeweilige BN-Bindung statt. Die Überlappung der  $\text{p}_z$ -Orbitale von Bor und Stickstoff ist gemindert, so daß mit zunehmender Verdrillung eine Entschirmung an den B-Atomen auftritt.

Konformationstyp C trennt die beiden BN-Bindungen deutlich in zwei verschiedene Systeme auf. Eine  $\text{R}_2\text{B}$ -Gruppe ist koplanar zur  $\text{B}_2\text{N}$ -Ebene, während die zweite Borylgruppe mit der  $\text{C}_2\text{B}$ -Ebene orthogonal zur  $\text{B}_2\text{N}$ -Ebene steht. Es liegt somit ein Borylaminoboran vor, indem einmal eine vollständige Überlappung der  $\text{p}_z$ -Orbitale gewährleistet ist, zum anderen

überhaupt keine mehr möglich ist. Dieser Konformationstyp erklärt, daß bei asymmetrischen Diborylaminen zwei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale mit  $\Delta^{11}\text{B}$  bis zu 33 ppm auftreten. Während Vertreter für den Konformationstyp A ( $\text{Mes}_2\text{BN}(\text{H})\text{BMes}_2$ ) und B ( $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{H})\text{BPh}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$ ) bereits längere Zeit vorlagen, gelang es jetzt mit  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BfI}$  einen Vertreter des Konformationstyps C aufzufinden.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen der oben genannten Verbindungen im Hinblick auf die zugehörigen Konformationen diskutiert <sup>(46)</sup>.

#### Konformationstyp A

Bis(dimesitylboryl)amin (Abb. C.2a) besitzt im festen Zustand ein nahezu koplanares  $\text{C}_2\text{BNBC}_2$ -Gerüst. Dies ist trotz des großen sterischen Anspruchs der Mesitylreste möglich, da zum einen der Bindungswinkel B-N-B auf  $140,2^\circ$  aufgeweitet wird, und zum anderen die Mesitylgruppen sowohl gegeneinander ( $92,1^\circ$ ) als auch gegen die  $\text{NBC}_2$ -Ebenen ( $45,3^\circ$ ) verdrillt werden. Eine Verlängerung der BN-Bindungslängen findet nicht statt.

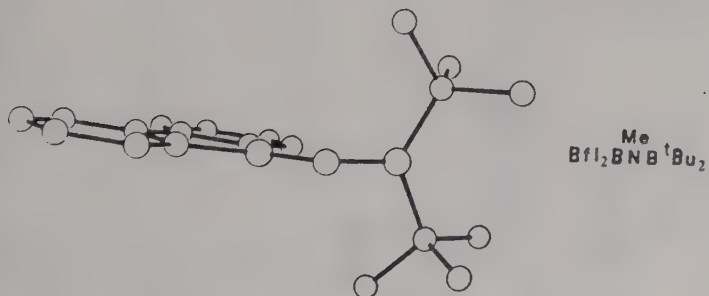
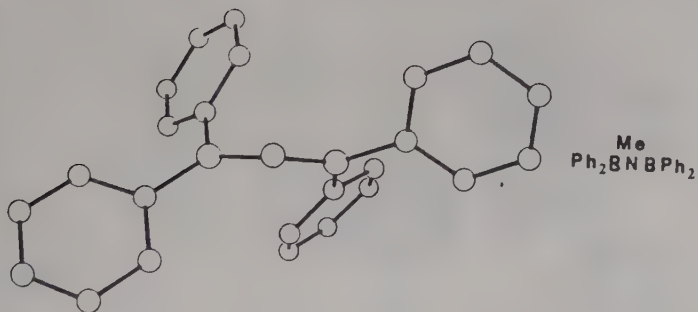
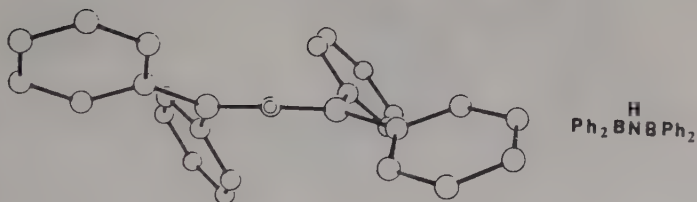
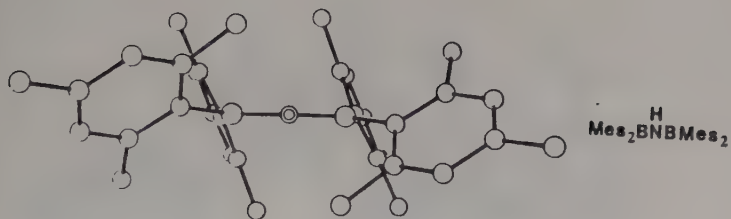
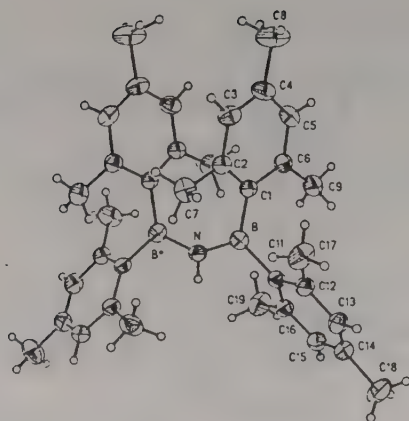
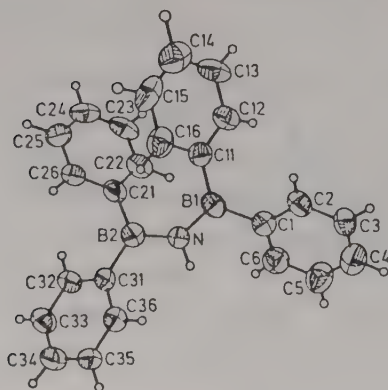


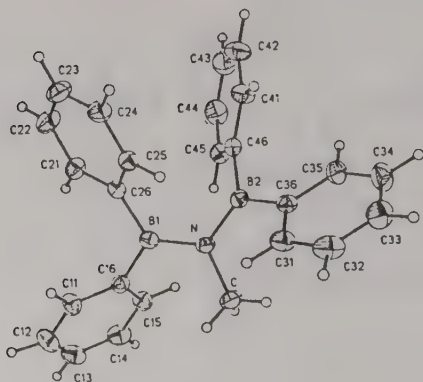
Abb. C.3: Projektive Darstellung von Diborylaminen



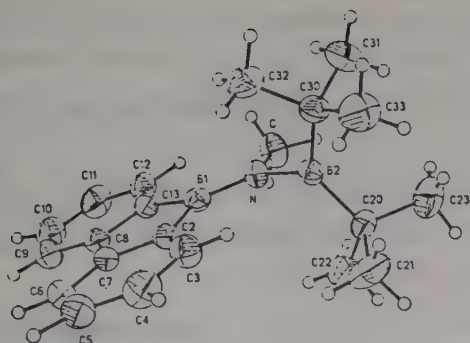
I



II



III



IV

Abb. C.2: Ortep plots von  $\text{Mes}_2\text{BN}(\text{H})\text{Mes}_2$  (I),  $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{H})\text{Ph}_2$  (II),  
 $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$  (III),  $\text{Bf1N}(\text{Me})^t\text{Bu}_2$  (IV)

Tabelle C.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Diborylamine

| Bindungslängen | I                      | II        | III      | IV                     |
|----------------|------------------------|-----------|----------|------------------------|
| N-B1           | 1.436(3)               | 1.430(3)  | 1.435(3) | 1.392(5)               |
| N-B2           | 1.436(3) <sup>a)</sup> | 1.441(3)  | 1.457(3) | 1.482(5)               |
| B1-C1          | 1.580(5)               | 1.578(3)  | 1.575(3) | 1.592(6) <sup>c)</sup> |
| B1-C11         | 1.595(4)               | 1.559(3)  | 1.568(3) | 1.588(6) <sup>d)</sup> |
| B2-C21         | 1.580(5) <sup>a)</sup> | 1.563(3)  | 1.572(3) | 1.578(6) <sup>e)</sup> |
| B2-C31         | 1.595(4) <sup>a)</sup> | 1.570(3)  | 1.569(3) | 1.600(6) <sup>f)</sup> |
| N-C(H)         | 0.747(36)              | 0.851(17) | 1.483(3) | 1.482(5)               |
| Bindungswinkel |                        |           |          |                        |
| B1-N-B2        | 140.2(4)               | 135.4(2)  | 123.3(2) | 127.9(3)               |
| B1-N-C(H)      | 109.9                  | 113.3(11) | 118.9(2) | 119.6(3)               |
| B2-N-C(H)      | 109.9 <sup>a)</sup>    | 111.2(11) | 117.8(2) | 112.2(3)               |
| N-B1-C1        | 121.0(3)               | 117.8(2)  | 121.2(2) | 128.6(3)               |
| N-B1-C11       | 116.2(3)               | 120.7(2)  | 118.9(2) | 128.1(3)               |
| C1-B2-C11      | 122.8(2)               | 121.5(2)  | 119.9(2) | 103.2(3)               |
| N-B2-C21       | 121.0(3) <sup>a)</sup> | 121.0(2)  | 120.1(2) | 117.1(3)               |
| N-B2-C31       | 116.2(3) <sup>a)</sup> | 116.9(2)  | 118.4(2) | 115.5(3)               |
| C21-B2-C31     | 122.8(2) <sup>a)</sup> | 122.0(2)  | 121.3(2) | 127.0(3)               |

a) Symmetrieäquivalente Bindungslängen und -Abstände.

b) Bindungswinkel NBN' symmetriebedingt 120°.

c) In der Abb. IV als C2-Atom bezeichnet.

d) In der Abb. IV als C13-Atom bezeichnet.

e) In der Abb. IV als C20-Atom bezeichnet.

f) In der Abb. IV als C30-Atom bezeichnet.

### Konformationstyp B

Der Konformationstyp B wird von  $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{H})\text{BPh}_2$  repräsentiert (Vgl. Abb. C.2b).

Man erkennt die starke Verdrillung der Phenyl-Gruppen gegen die  $\text{B}_2\text{NH}$ -Molekülebene. Zusätzlich sind die beiden  $\text{C}_2\text{B}$ -Ebenen gegen die  $\text{B}_2\text{NH}$ -Ebene herausgedreht.

Die beiden BN-Bindungen sind ungefähr gleich und liegen größenordnungsmäßig im Bereich der Aminoborane. Allerdings ist der B-N-B-Bindungswinkel mit  $125,4^\circ$  für ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes N-Atom erheblich aufgeweitet, während die Bindungswinkel C-B-C kaum vom Idealwert  $120^\circ$  abweichen.

Die beiden  $\text{NBC}_2$ -Ebenen stehen in einem Winkel von  $32^\circ$  zueinander. Damit liegt die Verdrillung der Borylgruppen um die beiden BN-Bindungen in einem Bereich, in dem noch eine relativ gute Überlappung der  $p_z$ -Orbitale der B-Atome mit dem des N-Atoms möglich ist. So erklären sich die Bindungslängen, die einer vergleichsweise starken BN- $\pi$ -Bindung entsprechen. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung entspricht mit  $47,8 \text{ ppm}$  der eines Aminoborans.

Zum gleichen Konformationstyp B zählt auch  $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$ . Doch bewirkt der Raumananspruch der Methylgruppe einige Unterschiede zur vorangegangenen Verbindung. Abb. C.2c verdeutlicht die noch stärkere Verdrillung sowohl der Phenyl-Gruppen als auch der  $\text{C}_2\text{B}$ -Ebenen. Die beiden BN-Bindungslängen unterscheiden sich signifikant. Der B-N-B-Bindungswinkel ist mit  $123,3^\circ$  gegenüber dem idealen  $120^\circ$ -Winkel kaum aufgeweitet. Mit  $57,7^\circ$  zueinander sind die beiden  $\text{NBC}_2$ -Ebenen erheblich stärker aufgeweitet. Dabei

sind die beiden Borylgruppen verschieden stark um die BN-Bindung verdrillt. Eine  $C_2BN$ -Ebene steht in einem Winkel von  $21,7^\circ$  zur BNB-Ebene, die andere in einem Winkel von  $42,5^\circ$ .

Die  $^{11}B$ -NMR-Verschiebung von 55,7 ppm unterstreicht die verringerte BN- $\pi$ -Wechselwirkung.

### Konformationstyp C

Im Vergleich zu den eben beschriebenen Diborylaminen nimmt das 9-Borafluoren-9-yl-(di-tert-butylboryl)methylamin eine Sonderstellung ein, da eines der beiden B-Atome Teil eines Heterocyclus ist, und damit ein starres System innerhalb dieser Borylgruppe vorliegt. Abb. C.2d zeigt, daß die  $BC_2$ -Ebene der Di-tert-butylboryl-Gruppe etwa senkrecht zum 9-Borafluorenyl-Cyclus steht. Die  $NBC(20)C(30)$ -Ebene ( $^tBu_2B$ ) bildet mit der  $NBC(2)C(13)$ -Ebene (Bf1) einen Winkel von  $84,8^\circ$ . Die Ebene durch den Heterocyclus  $BC(2)-C(13)$  schließt zur Ebene  $B_2NC$  nur einen Winkel von  $6,1^\circ$  ein. Diese fast orthogonale Konformation beeinflusst die beiden BN-Bindungen erheblich: mit  $1,392 \text{ \AA}$  liegt eine kurze, den Monoaminoborane entsprechende BN-Bindung zum Heterocyclus vor, während die BN-Bindung zur fast senkrecht dazu stehenden  $^tBu_2B$ -Gruppe mit  $1,482 \text{ \AA}$  um  $0,09 \text{ \AA}$  erheblich verlängert ist. Dies ist ein Indiz für fehlende  $\pi$ -Wechselwirkung. Es ist dies die längste bei Diborylaminen bekannte BN-Bindung. Die aus den  $^{11}B$ -NMR-Daten 72,8 ppm und 38,6 ppm vermuteten Bindungsverhältnisse werden somit voll bestätigt.

Der B-N-B-Winkel ist mit  $127,9^\circ$  etwas aufgeweitet. Die sperrigen  $^t\text{Bu}$ -Reste erzwingen außerdem eine Winkelaufweitung beim C-B-C-Winkel um  $7,1^\circ$  in der Di-tert-butylboryl-Gruppe. Dagegen erfährt der Bindungswinkel C-B-C im Heterocyclus eine Verengung um  $16,8^\circ$ .

### 3.1. NMR-Spektroskopische Betrachtungen

Die vorausgegangenen Ausführungen (Kapitel C.3.) haben insbesondere durch die Beispiele  $\text{Ph}_2\text{BN}(\text{H})\text{BMe}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{B}(\text{Me})\text{BPh}_2$  gezeigt, daß es innerhalb eines Konformationstyps zu einer Reihe von Detailunterschieden in Bezug auf B-N-B-Bindungswinkel und BN-Bindungslängen kommt. Darüberhinaus sollte es je nach Substituenten in den Diborylaminen fließende Übergänge zwischen den einzelnen Konformationstypen A, B und C geben.

Die folgenden Betrachtungen sollen näher darauf eingehen, welchem Konformationstyp die einzelnen Verbindungen an Hand der NMR-Daten zuzurechnen sind. Darin eingeschlossen sind Überlegungen zum Bindungsverhalten wie Bindungslängen und -winkel.

Die wertvollste Hilfe für diese Zuordnung stellt dabei die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie dar. Eine vollständige Überlappung der  $p_z$ -Orbitale von Bor und Stickstoff drückt sich dabei in Verschiebungen von 40 bis 50 ppm (je nach Substituent) aus, eine geminderte  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff wird bei 55 bis 65 ppm erwartet. Oberhalb dieser Verschiebungen liegt keine  $\pi$ -Wechselwirkung mehr vor.

Die  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie erlaubt keine Aussagen zur Konformation der Diborylamine.

$^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sind nur bedingt zur Klärung der Bindungsverhältnisse in den Diborylaminen von Bedeutung, wohl aber als Ergänzung zur  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie.

### 3.1.1. $^{11}\text{B}$ - und $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren

Erfahrungsgemäß wirkt sich der induktive Effekt der Alkylsubstituenten am Bor auf die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung nur geringfügig aus. Die Verschiebung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns wird hauptsächlich durch direkt gebundene Heteroatome beeinflusst. Bei Atomen, die zur  $\pi$ -Wechselwirkungsfähig sind, wie im Fall des Stickstoffs, hängen die  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte vor allem von der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen B und N ab.

Tabelle C.7 enthält die Mittelwerte, die sich aus den  $^{11}\text{B}$ -Verschiebungen der beiden Bor-Atome in den einzelnen Diborylaminen ergeben. Diese Mittelwerte liegen im Bereich von 55 bis 61 ppm, eine Folge des geringen Einflusses der verschiedenen Bor-Substituenten, und ferner ein Beleg dafür, daß im Durchschnitt etwa der gleiche Anteil an Elektronendichte aus dem  $p_z$ -Orbital des Stickstoffs an die beiden Bor-Atome abgegeben wird.

Entsprechend sollte bei gleichem Drittsubstituenten am Stickstoff mit zunehmendem  $\delta^{11}\text{B}$ -Mittelwert eine erhöhte Abschirmung am Stickstoff verbunden sein.

Tabelle C.7a: Mittelwerte der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten (in ppm) von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$  und  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$

| Verbindung                                                                                            | M ( $\delta^{11}\text{B}$ ) | Verbindung                                                                                            | M ( $\delta^{11}\text{B}$ ) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$                                                        | 57,7                        | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$                                                        | 58,8                        |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Pr}_2$                                               | 58,1                        | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Pr}_2$                                               | 59,4                        |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Bu}_2$                                               | 61,4                        | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Bu}_2$                                               | 60,5                        |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BfI}$                                                          | 58,2                        | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BPh}_2$                                                        | 55,3                        |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ | 58,5                        | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BfI}$                                                          | 55,0                        |
|                                                                                                       |                             | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ | 57,1                        |

Tabelle C.7b: Mittelwerte der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten (in ppm) von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$  und  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$

|                                                                                                        |      |                                                                                                        |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$                                                        | 59,8 | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$                                                        | 59,1 |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$                                               | 59,2 | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$                                               | 58,7 |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Bu}_2$                                               | 58,7 |                                                                                                        |      |
|                                                                                                        |      | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$                                                        | 58,8 |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BfI}$                                                          | 56,2 | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BfI}$                                                          | 55,7 |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ | 61,0 | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ | 59,6 |

### $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$

Die Verbindungen  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$  zählen zu den sterisch am wenigsten belasteten Diborylaminen. Mit Ausnahme von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^t\text{Bu}_2$  zeigen alle Verbindungen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal, so daß man von ähnlichen Bindungsverhältnissen an beiden Bor-Atomen ausgehen kann (Tabelle C.8a). Deshalb ist für die Diborylamine  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$  Konformation B (mit im Vergleich zu Aminoborane verlängerten BN-Bindun-

gen) anzunehmen. Allerdings könnte auf Grund der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (Kapitel C.3.1.2.) für  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$  und  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}$  auch Konformation A in Frage kommen. Die  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten liegen zwischen -255 und -248 ppm (Tabelle C.9a).

Tabelle C.8a:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BNBR}_2$

| Verbindung                                                    |   | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\Delta\delta^{11}\text{B}$ |
|---------------------------------------------------------------|---|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BMe}_2$                |   | 57,7                  |           |                       |           |                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$                | P | 57,7                  | (190)     |                       |           | 0,0                         |
|                                                               |   | 57,8                  |           |                       |           |                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Pr}_2^{(3)}$ |   | 58,1                  | (190)     |                       |           | 0,0                         |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^t\text{Bu}_2^{(3)}$ |   | 61,4                  | (160)     | 57,3                  | (185)     | 4,1                         |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BfI}$                  |   | 58,2                  | (190)     |                       |           | 0,0                         |
|                                                               | P | 58,8                  | (155)     |                       |           |                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}\triangleleft$       |   | 58,8                  | (340)     |                       |           | 0,0                         |
|                                                               | P | 58,4                  | (120)     |                       |           |                             |

Anmerkung zu Tabelle C.8a:

P bedeutet Pentan, alle übrigen Verbindungen sind in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen

Tabelle C.9ab:  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$  und  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

| Verbindung                                                    | $\delta^{14}\text{N}$ | $h_{1/2}$ | Verbindung                                               | $\delta^{14}\text{N}$ | $h_{1/2}$ |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|----------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$                | -248                  | (225)     | $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$          | -253                  | (275)     |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Pr}_2^{(3)}$ | -255                  | (100)     | $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$ | -258                  | (240)     |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^t\text{Bu}_2^{(3)}$ | -255                  | (110)     | $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^t\text{Bu}_2$ | -266                  | (370)     |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BfI}$                  | -255                  | (110)     | $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BfI}$            | -236                  |           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}\triangleleft$       | -252                  | (190)     | $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}\triangleleft$ | -257                  | (235)     |

### $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$

Durch die Methylgruppe am N erfahren diese Moleküle im Vergleich mit  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$  eine deutliche sterische Belastung im Bereich der B-N-B-Bindungseinheit. Mit Ausnahme des symmetrischen  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$  zeigen alle Diborylamine dieser Klasse im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine Aufspaltung in zwei Signale (Tabelle C.8b).

Die Aufspaltung staffelt sich je nach sterischem Anspruch der Borylgruppe von  $\Delta = 2,3$  ppm für 9-BBN bis  $\Delta = 27,4$  ppm für  $\text{B}^t\text{Bu}_2$ . Man erkennt also, daß bei bereits "vorbelasteter" Grundeinheit  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}-$  die weitere Substitution am zweiten Bor-Atom größere Auswirkungen zeigt, als dies für die vorangegangene Verbindungsklasse der Fall war.

Die Aufspaltung bei  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BET}_2$  und  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}\triangleleft$  ( $\delta^{11}\text{B} = 2,3$  ppm und  $7,9$  ppm) zeigt, daß hier noch keine vollständige Trennung in eine BN-Bindung mit  $\pi$ -Wechselwirkung und eine ohne  $\pi$ -Wechselwirkung stattfindet.  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von  $59,8$  und  $55,8$  ppm belegen, daß es sich auch hier um Bindungen mit verminderter  $\pi$ -Wechselwirkung handelt. So sind diese Verbindungen zwischen der Konformation B und C einzustufen. Dh. also es handelt sich weder um eine gleichartige Verdrillung der beiden BN-Bindungen, noch um eine Auftrennung in eine  $90^\circ$ - und  $0^\circ$ -Verdrehung.

$^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^t\text{Bu}_2$  ist dagegen eindeutig Konformation C zuzuordnen. Mit einer  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung von  $72,4$  ppm sollte die Di-tert-butylboryl-Gruppe "senkrecht" zur  $\text{CNBC}_2$ -Ebene der Di-iso-propylboryl-Gruppe ( $45$  ppm) stehen. Entsprechend ist  $^t\text{Bu}_2\text{BN}$  eine längere BN-Bindung zuzuordnen als  $^1\text{Pr}_2\text{BN}$ .

Bei  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$  ist die Aufspaltung nicht so groß (65,1 ppm bzw. 47,2 ppm). Der induktive Effekt der Bfl-Gruppe sollte dabei eine geringere Rolle spielen als eine verringerte "orthogonale" Einstellung der  $\text{C}_2\text{B}$ -Ebene (mit  $^i\text{Pr}_2\text{B}$ ) zur  $\text{MeNC}_2$ -Ebene (mit Bfl) nach dem Konformationsmuster C.

Die  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten liegen für die sterisch weniger belasteten Diborylamine im Bereich von  $-256 \pm 3$  ppm (Tabelle C.9b). In den sterisch sehr stark belasteten Verbindungen  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^t\text{Bu}_2$  erfährt der Stickstoff mit -266 ppm eine stärkere Entschirmung analog des erniedrigten  $^{11}\text{B}$ -Mittelwertes. Entsprechendes gilt für  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$  ( $^{14}\text{N}$ : -263 ppm;  $^{11}\text{B}_M$ : 56,2 ppm).

Tabelle C.8b:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeBR}_2$

| Verbindung                                                |   | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\Delta\delta^{11}\text{B}$ |
|-----------------------------------------------------------|---|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BMe}_2$           |   | 60,3                  |           | 56,0                  |           |                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$           | P | 63,7                  | (175)     | 55,9                  | (150)     | 7,9                         |
|                                                           |   | 63,9                  |           | 55,9                  |           |                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$  | P | 59,2                  | (190)     |                       |           | 0,0                         |
|                                                           |   | 58,0                  |           |                       |           |                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^t\text{Bu}_2$  | P | 72,4                  | (315)     | 45,0                  | (170)     | 27,4                        |
|                                                           |   | 73,0                  | (155)     | 45,7                  | (95)      |                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$             | P | 65,1                  | (520)     | 47,2                  | (420)     | 17,9                        |
|                                                           |   | 65,2                  | (270)     | 48,4                  | (175)     |                             |
|                                                           | T | 64,4                  | (500)     | 46,4                  | (320)     |                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B} \triangleleft$ |   | 62,1                  | (225)     | 59,8                  | (225)     | 2,3                         |
|                                                           | P | 63,0                  | (140)     | 60,0                  | (140)     |                             |

Anmerkung zu Tabelle C.8b:

P bedeutet Pentan, T Toluol, alle übrigen Verbindungen sind in  $C_6D_6$  aufgenommen

### $tBu_2BN(H)BR_2$

Diese Reihe der Diborylamine ist durch die Di-tert-butylboryl-Gruppe sterisch so weit belastet, daß - abgesehen von  $tBu_2BN(H)B^tBu_2$  - stets zwei  $^{11}B$ -NMR-Signale auftreten (Tabelle C.8c).

Sind die Bor-Atome mit Nichtaromaten substituiert, beträgt die Aufspaltung nur 0,2 bis 4,1 ppm. Aromatische Substituenten bewirken dagegen eine Aufspaltung von 14 ppm. Durch ihr  $\pi$ -System wird die  $\pi$ -Wechselwirkung des betreffenden Bors und Stickstoffs begünstigt, so daß diese BN-Bindung denen der Aminoborane entspricht. Deshalb sind die aromatisch substituierten Diborylamine eher dem Konformationstyp C mit nicht vollkommener "orthogonaler" Einstellung der beiden  $C_2BN$ -Ebenen zuzuordnen, während die übrigen Verbindungen kaum Doppelbindungscharakter zwischen Bor und Stickstoff zeigen, und somit einer Konformation entsprechen, die zwischen B und C liegt.

Die  $^{14}N$ -NMR-Daten differieren nur wenig ( $-253 \pm 5$  ppm), und verhalten sich analog zu den entsprechenden  $^{11}B$ -NMR-Mittelwerten (Tabelle C.9c).

Tabelle C.8c:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{R}_2$

| Verbindung                                                        |   | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\Delta\delta^{11}\text{B}$ |
|-------------------------------------------------------------------|---|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------------|
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$                     | P | 60,7                  | (210)     | 56,8                  | (190)     | 3,9                         |
|                                                                   |   | 60,8                  | (120)     | 56,7                  | (120)     |                             |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Pr}_2$            |   | 61,4                  | (160)     | 57,3                  | (185)     | 4,1                         |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^t\text{Bu}_2$            |   | 60,5                  | (120)     |                       |           | 0,0                         |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BPh}_2$                     | P | 62,0                  | (400)     | 48,5                  | (135)     | 13,5                        |
|                                                                   |   | 61,8                  | (200)     | 48,7                  | (190)     |                             |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{Bfl}$                       |   | 62,2                  | (445)     | 47,8                  | (130)     | 14,4                        |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ |   | 57,2                  | (90)      | 57,02                 | (140)     | 0,2                         |

Anmerkung zu Tabelle C.8c:

P bedeutet Pentan, alle übrigen Verbindungen sind in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen

Tabelle C.9cd:  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten  $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$  und  $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

| Verbindung                                                        | $\delta^{14}\text{N}$ | $h_{1/2}$ | Verbindung                                                         | $\delta^{14}\text{N}$ | $h_{1/2}$ |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$                     | -248                  | (100)     | $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$                     | -267                  | (270)     |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Pr}_2$            | -255                  | (110)     | $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$            | -266                  | (370)     |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^t\text{Bu}_2$            | -256                  | (40)      |                                                                    |                       |           |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BPh}_2$                     | -250                  | (260)     | $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$                     | -293 <sup>x</sup>     |           |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{Bfl}$                       | <sup>x</sup>          |           | $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$                       | -340 <sup>x</sup>     |           |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ |                       |           | $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ | -268                  | (340)     |

<sup>x</sup> nicht meßbar bzw. unsicherer Wert

$^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$

Wird der Stickstoff in den Diborylaminen von einer Di-tert-butylboryl- und einer Methyl-Gruppe flankiert, so ist die Verbindung sterisch so stark belastet, daß sie unabhängig von der Größe der zweiten Borylgruppe keine auch nur annähernd planare Einstellung aufrecht erhalten kann.  $\Delta^{11}\text{B}$  beweist mit 23 bis 34 ppm zwei stark unterschiedliche BN-Bindungen (Tabelle C.8d).  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$  ist Prototyp der Konfiguration C (vgl. Kapitel C.3). Der aromatische Charakter der Borafluoren-Gruppe sorgt hier zusätzlich für eine gute Abschirmung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns, ähnlich wie  $-\text{BPh}_2$  im entsprechenden Diborylamin. Typisch für Konfiguration C ist die starke Entschirmung der  $^t\text{Bu}_2\text{B}$ -Gruppe mit  $\delta^{11}\text{B} = 71$  bis 75 ppm, während die besser abgeschirmten Bor-Kerne ( $\delta^{11}\text{B} = 39$  bis 48 ppm) eine starke BN- $\pi$ -Bindung unterstreichen.

Tabelle C.8d:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{R}_2$

| Verbindung                                                           |   | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\Delta\delta^{11}\text{B}$ |
|----------------------------------------------------------------------|---|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------------|
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BMe}_2$                      |   | 72,6 <sup>x</sup>     |           | 44,5 <sup>x</sup>     |           |                             |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$                      | P | 72,7                  | (205)     | 45,4                  | (205)     | 27,3                        |
|                                                                      |   | 73,6                  | (140)     | 46,3                  | (100)     |                             |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$             | P | 72,4                  | (315)     | 45,0                  | (170)     | 27,4                        |
|                                                                      |   | 72,1                  | (270)     | 44,8                  | (200)     |                             |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$                      |   | 75,3                  | (730)     | 42,3                  | (430)     | 33,0                        |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$                        | P | 72,8                  | (770)     | 38,6                  | (430)     | 34,2                        |
|                                                                      |   | 73,9                  | (275)     | 39,3                  | (150)     |                             |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B} \langle \bigcirc \rangle$ | P | 71,3                  | (325)     | 47,8                  | (210)     | 23,5                        |
|                                                                      |   | 71,4                  | (245)     | 47,9                  | (140)     |                             |

<sup>x</sup> nicht gesicherte Werte

${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$  und  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$

Um den Einfluß des N-ständigen Restes R zu ergründen, wurden Diborylamine untersucht, in denen beide Borylgruppen jeweils konstant gehalten wurden, und nur R variiert wurde.

In der Reihe  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$  mit R = Me, Et,  ${}^i\text{Pr}$ , Ph (Tabelle C.8e) tritt mit größer werdendem Rest R keine größere Aufspaltung der  ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Signale ein.

Für die Reihe  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$  liegen nur Daten für R = Me, Et vor, die aber die gleiche Tendenz aufzeigen (Tabelle C.8f).

Die  ${}^{14}\text{N}$ -NMR-Daten (Tabelle C.9e,f) zeigen dagegen mit zunehmendem sterischen Anspruch von R eine zunehmende Abschirmung an Stickstoff. Grund dafür dürfte der zunehmende positive induktive Effekt der Alkylreste sein. Die gleichbleibenden  ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Mittelwerte (Tabelle C.8n) sprechen für die kurze "Reichweite" des Einflusses von R.

Tabelle C.8e:  ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{Et}_2$

| Verbindung                                         |   | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\Delta\delta^{11}\text{B}$ |
|----------------------------------------------------|---|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------------|
| ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$   | p | 57,7                  | (190)     |                       |           | 0,0                         |
|                                                    |   | 57,8                  |           |                       |           |                             |
| ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$  | P | 63,7                  | (175)     | 55,8                  | (150)     | 7,9                         |
|                                                    |   | 63,9                  |           | 55,8                  |           |                             |
| ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$  | P | 63,7                  | (305)     | 57,6                  | (305)     | 6,1                         |
|                                                    |   | 64,1                  | (125)     | 58,0                  | (125)     |                             |
| ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{iPr})\text{BEt}_2$ |   | 62,1                  | (270)     | 58,1                  | (215)     | 4,0                         |
| ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Ph})\text{BEt}_2$  | P | 60,0                  | (375)     | 60,4                  |           | 0,0                         |
|                                                    |   | 62,4                  |           | 60,4                  |           |                             |

Tabelle C.8f:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R})\text{Et}_2$

| Verbindung                                      |   | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\delta^{11}\text{B}$ | $h_{1/2}$ | $\Delta\delta^{11}\text{B}$ |
|-------------------------------------------------|---|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------------|
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$  |   | 60,7                  | (210)     | 56,8                  | (190)     | 3,9                         |
|                                                 | P | 60,8                  | (120)     | 56,7                  | (120)     |                             |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$ |   | 72,7                  | (205)     | 45,4                  | (205)     | 27,3                        |
|                                                 | P | 73,6                  | (140)     | 46,3                  | (100)     |                             |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$ |   | 71,7                  | (300)     | 45,9                  | (150)     | 25,8                        |
|                                                 | P | 72,8                  | (220)     | 46,5                  | (135)     |                             |

Tabelle C.8n: Mittelwerte der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten (in ppm) von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$  und  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$

| Verbindung                                        | M ( $\delta^{11}\text{B}$ ) | Verbindung                                      | M ( $\delta^{11}\text{B}$ ) |
|---------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$    | 57,7                        | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$  | 58,8                        |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$   | 59,8                        | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$ | 59,1                        |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$   | 60,7                        | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$ | 58,8                        |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(^i\text{Pr})\text{BEt}_2$ | 60,1                        |                                                 |                             |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Ph})\text{BEt}_2$   | 60,0                        |                                                 |                             |

Tabelle C.9ef:  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$  und  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

| Verbindung                                        | $\delta^{14}\text{N}$ | $h_{1/2}$ | Verbindung                                      | $\delta^{14}\text{N}$ | $h_{1/2}$ |
|---------------------------------------------------|-----------------------|-----------|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$    | -248                  | (225)     | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$  | -248                  | (100)     |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$   | -255                  | (100)     | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$ | -255                  | (110)     |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$   | -234                  | (240)     | $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$ | -249                  | (340)     |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(^i\text{Pr})\text{BEt}_2$ | -228                  | (320)     |                                                 |                       |           |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Ph})\text{BEt}_2$   | -209                  | (460)     |                                                 |                       |           |

Paetzold untersuchte Verbindungen des Typs  $\text{REtBN}(\text{}^t\text{Bu})\text{BEt}_2$  ( $\text{R} = \text{Et, Pr, Bu, } ^t\text{Bu}$ ; siehe Tabelle C.8p)<sup>(42)-(45)</sup>. Im Fall von  $\text{R} = ^t\text{Bu}$  wird eine Aufspaltung der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale beobachtet ( $\Delta^{11}\text{B} = 32 \text{ ppm}$ ), während für alle übrigen untersuchten Diborylamine nur jeweils ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal (bei 56 bis 59 ppm) resultierte. Diese Verbindungen sind mit  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$  vergleichbar. Seine  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen liegen bei 71,7 ppm und 45,9 ppm.

Entsprechend bieten sich die Verbindungen  $^i\text{PrEt}_2\text{BN}(^i\text{Pr})\text{BEt}_2$  (61,5 ppm) und  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$  (63,7 und 57,6 ppm) zum Vergleich an. Dieses Beispiel zeigt, daß für eine Änderung der Struktur in Bezug auf die Verdrillung um die BN-Bindung die sterische Belastung am Bor bedeutender ist als am Stickstoff. Dh., wird ein Diborylamin durch einen großen Substituenten am Stickstoff sterisch belastet, so wird eher der Konformationstyp B mit gleichartiger Verdrillung der Borylgruppen um die BN-Bindungen bevorzugt. Tritt dagegen die sterische Belastung durch einen Substituenten am Bor ein, weicht das System eher in eine Konformation mit zwei verschiedenartigen BN-Bindungen ähnlich dem Typ C aus.

Tabelle C.8p: Aus Iminoborane von P.Paetzold dargestellte Diborylamine (in  $\text{CCl}_4$ )

| Vebindung                                                | $\delta^{11}\text{B}$ | Vebindung                                                                          | $\delta^{11}\text{B}$ |
|----------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $\text{Et}_2\text{BN}(\text{tBu})\text{BEt}_2$           | 59,1                  | $\text{Pr}(\text{Et})\text{BN}(\text{Pr})\text{BEt}_2$                             | 61,0                  |
| $\text{Pr}(\text{Et})\text{BN}(\text{tBu})\text{BEt}_2$  | 59,2                  | $\text{tPr}(\text{Et})\text{BN}(\text{tPr})\text{BEt}_2$                           | 61,5                  |
| $\text{Bu}(\text{Et})\text{BN}(\text{tBu})\text{BEt}_2$  | 56,3                  | $\text{Bu}(\text{Et})\text{BN}(\text{Bu})\text{BEt}_2$                             | 60,8                  |
| $\text{tBu}(\text{Et})\text{BN}(\text{tBu})\text{BEt}_2$ | 76,8/44,8             | $\text{tBu}(\text{Et})\text{BN}(\text{tBu})\text{BEt}_2$                           | 61,9                  |
| $\text{Bu}_2\text{BN}(\text{tBu})\text{BEt}_2$           | 57,3                  | $\text{sBu}(\text{Et})\text{BN}(\text{sBu})\text{BEt}_2$                           | 62,4/60,2             |
|                                                          |                       | $\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{Et})\text{BN}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{BEt}_2$ | 63,6                  |

### Symmetrische Diborylamine

Eine Sonderstellung nehmen die symmetrischen Diborylamine ein (Tabelle C.8s). Gleichgültig wie groß der sterische Anspruch der B-ständigen Substituenten ist, findet man im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum immer nur ein Signal. Mit Ausnahme von  $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NH}$  (47,8 ppm) liegen die Verschiebungen mit 52 bis 65 ppm bei Werten, für die BN-Bindungen mit relativ geringen  $\pi$ -Wechselwirkung verantwortlich sind.

Symmetrische Diborylamine, die sowohl am Bor als auch am Stickstoff sterisch so anspruchsvolle Reste tragen, daß sie in eine Konformation mit verschiedener Verdrillung um die BN-Bindung ausweichen müßten, konnten bisher nicht dargestellt werden.

Tabelle C.8s:  $^{11}\text{B}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten symmetrischer Diborylamine

| Verbindung                                                                                             | $\delta^{11}\text{B}$ | $\delta^{14}\text{N}$ | Verbindung                                                                                               | $\delta^{11}\text{B}$ | $\delta^{14}\text{N}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NH}$                                                                     | 56,1                  | -254                  | $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{NMe}$                                                                      | 58,5                  | -249                  |
| $(\text{Et}_2\text{B})_2\text{NH}$                                                                     | 57,1                  | -250                  | $(\text{Et}_2\text{B})_2\text{NMe}$                                                                      | 59,7                  | -253                  |
| $(^i\text{Pr}_2\text{B})_2\text{NH}$                                                                   | 59,2                  | -255                  | $(^i\text{Pr}_2\text{B})_2\text{NMe}$                                                                    | 58,1                  | 258                   |
| $(^t\text{Bu}_2\text{B})_2\text{NH}$                                                                   | 60,5                  | -256                  |                                                                                                          |                       |                       |
| $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NH}$                                                                     | 47,8                  | -240                  | $(\text{Ph}_2\text{B})_2\text{NMe}$                                                                      | 55,7                  | -210                  |
| $\text{Bfl}_2\text{NH}$                                                                                | 52,2                  | -                     | $\text{Bfl}_2\text{NMe}$                                                                                 | 56,7                  | -                     |
|  $\text{B}_2\text{NH}$ | 60,5                  | -241                  |  $\text{B}_2\text{NMe}$ | 61,9                  | -                     |
|  $\text{B}_2\text{NH}$ | 63,5                  | -243                  |  $\text{B}_2\text{NMe}$ | 64,8                  | -236                  |
| $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{N}^i\text{Bu}$                                                           | 56,8                  | -213                  |                                                                                                          |                       |                       |
| $(\text{Et}_2\text{B})_2\text{N}^i\text{Bu}$                                                           | 59,1                  |                       |                                                                                                          |                       |                       |
| $(\text{Bu}_2\text{B})_2\text{N}^i\text{Bu}$                                                           | 57,3                  |                       |                                                                                                          |                       |                       |

### 3.1.2. $^{13}\text{C}$ - und $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Bei den Aminoborane stellt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie die hilfreichste Methode zur Beurteilung der BN-Bindung dar. Zwei Sätze von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen für die B-ständigen Reste R in Verbindungen  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$  entsprechen einem starken Doppelbindungscharakter der BN-Bindung.

Ganz anders stellt sich das gleiche Problem bei den Diborylaminen dar. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind nur ausnahmsweise doppelte Datensätze vorhanden, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind grundsätzlich nur einfache Datensätze zu finden.

### $i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$ und $i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$

Die zu Bor benachbarten Kohlenstoff-Atome werden von den vorliegenden Bindungsverhältnissen deutlich beeinflusst (Tabelle C.10a,b). Bei geringer sterischer Belastung, also vorwiegend bei den Verbindungen  $i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$  liegen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des  $\alpha\text{-C}$  aus den Isopropylgruppen bei ca 18 ppm. Wird das Molekül jedoch sterisch stärker belastet, wie bei Verbindungen  $i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$ , verschiebt sich dieses Signal auf ca 22 ppm. Die stärkere Entschirmung dieser direkt an Bor gebundenen Kohlenstoff-Atome geht also mit dem Abschirmungsverlust des Bor in sterisch belasteten Diborylaminen einher.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten für die  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffe liegen erwartungsgemäß in einem engen Bereich ( $19,2 \pm 0,5$  ppm), da sich der Einfluß der BN-Bindung nur über eine weitere Bindung erstreckt.

Die  $\text{NCH}_3$ -Gruppe wird nicht direkt von der Stärke der jeweils vorliegenden BN-Bindung beeinflusst. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten gehen vielmehr mit den  $^{14}\text{N}$ -NMR-Werten konform.  $\delta^{14}\text{N}$  geht parallel mit der Entschirmung des direkt gebundenen Kohlenstoffs.

Tabelle C.10a:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$

| Verbindung                                                                                            | $\delta^{13}\text{C}$ von $^i\text{Pr}$ |             | $\delta^{13}\text{C}$ von R |                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|-----------------------------|----------------------------------------|
|                                                                                                       | BC                                      | BCC         | BC                          | BCC                                    |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$                                                        | 18                                      | 19,2 / 19,1 | 15                          | 8,8 / 8,7                              |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Pr}_2$                                               | 18,0                                    | 19,2        | 18,0                        | 19,2                                   |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Bu}_2$                                               | 20,3                                    | 19,2        | 25,2                        | 29,2                                   |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{Bfi}$                                                          |                                         | 19,5        |                             | 132,0 C4 132,9 C2<br>127,9 C3 119,9 C5 |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ | 18,0                                    | 19,2 / 19,1 | 28,8                        | 34,3 C2 23,8 C3<br>34,0 C2 23,7 C3     |

Tabelle C.10b:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$

| Verbindung                                                                                             | $\delta^{13}\text{C}$ von $^i\text{Pr}$ $\delta^{13}\text{C}$ |      |      | $\delta^{13}\text{C}$ von R |                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------|------|-----------------------------|----------------------------------------------------|
|                                                                                                        | BC                                                            | BCC  | NC   | BC                          | BCC                                                |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$                                                        | 22                                                            | 18,7 | 33,1 | 14                          | 9,1                                                |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$                                               | 22                                                            | 19,0 | 31,2 | 22                          | 19,0                                               |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Bu}_2$                                               | 20                                                            | 19,7 | 30,6 | 28                          | 29,3                                               |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfi}$                                                          | 23                                                            | 18,8 | 35,3 |                             | 153,1 C6 133,3 C2<br>131,9 C3 127,6 C4<br>119,9 C5 |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ | 22                                                            | 18,7 | 34,1 | 27                          | 33,8 C2 27,3 C3                                    |

Anmerkungen zu Tabelle C.10b:

\*  $\text{NCH}_3$  (q; J = 135,6)

C2 (t; J = 125,6)

C3 (t; J = 126,1)

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren entsprechen diesem Trend (Tabelle C.11a,b). Das zum Bor nächststehende Proton sollte noch Einflüsse von Bor erfahren; jedoch ist die exakte Lage des erwarteten Septetts wegen der teilweisen Überlagerung mit dem Dublett der Isopropylgruppe nicht exakt genug festzulegen.

Das Dublett des  $\text{BCH}(\text{CH}_3)_2$  liegt bei den Verbindungen  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$  bei  $0,96 \pm 0,02$  ppm in einem sehr engen Bereich. Bei den sterisch belasteteren Verbindungen  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$  findet man eine geringere Tieffeldverschiebung mit  $1,04 \pm 0,02$  ppm.

Die Protonen der  $\text{NCH}_3$ -Gruppe zeigen analog zu den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten bei stärker abgeschirmtem Stickstoff entsprechende Entschirmung bei den Protonen.

Bei Verbindungen des Typs  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$  fallen zwei Diborylamine auf:  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$  und  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  liefern im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für jede Borylgruppe zwei Datensätze, obgleich die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten mit 57,7 und 58,5 ppm den übrigen Verbindungen dieses Typs entsprechen.

Tabelle C.11a:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$

|                                                                                           | BCH              | B-CH <sub>3</sub> | NH   | BR <sub>2</sub>               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|------|-------------------------------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$                                            | 1,28-1,11        | 0,98<br>(d; 6,8)  | 5,84 | überlagert                    |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Pr}_2^{(3)}$                             | 1,65<br>(sp)     | 0,95<br>(sp)      |      | überlagert                    |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Bu}_2^{(3)}$                             | 1,44<br>(sp)     | 0,96<br>(sp)      | 5,2  | 1,05                          |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{Bfl}$                                              | 1,60<br>(m; 7,1) | 0,97<br>(m; 7,1)  | 5,78 | 7,52-6,98 (m)Bfl              |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array}$ |                  | 0,96<br>(d; 7,1)  | 5,68 | 1,86-1,82/<br>1,66-1,50 9-BBN |

Tabelle C.11b:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$

|                                                                                            | BCH               | B-CH <sub>3</sub> | NCH <sub>3</sub> | BR <sub>2</sub>                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|---------------------------------------|
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$                                            | 1,58-1,25         | 1,03<br>(d; 6,4)  | 2,62             | überlagert                            |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$                                   | 1,29<br>(sp; 7,3) | 1,02<br>(d; 7,3)  | 2,53             | überlagert                            |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Bu}_2$                                   | 1,35<br>(1,5)     | 1,09<br>(1,5)     | 2,37             | 1,04                                  |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$                                              | 1,77<br>(sp; 7,1) | 1,05<br>(d; 7,1)  | 3,03             | 7,50-7,30 (m)Bfl<br>7,15-7,05 (m)     |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \end{array}$ | 1,32<br>(sp; 7,3) | 1,03<br>(d; 7,3)  | 2,80             | 2,47-2,40/<br>1,83-1,82 B<br>1,53 (m) |

$t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$  und  $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$

Die NMR-Spektren dieser Diborylamine zeigen die gleichen Trends wie die Di-iso-propylverbindungen  $i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$  und  $i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$ . So hängt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung des zu B  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffs wiederum von der sterischen Belastung ab (Tabelle 10.c,d). Für wenig belastete Verbindungen ( $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$ ) liegt das Signal bei 25 ppm, während bei dem stark belasteten  $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$  eine Tieffeldverschiebung auftritt.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen liegen für die tert-Butyl-Gruppe bei  $1,03 \pm 0,06$  ppm. Daher erscheint der Wert für  $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B} \curvearrowright$  mit 1,81 ppm ungewöhnlich.

Tabelle C.10c:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$

|                                                                  | $\delta^{13}\text{C}$ v. $t\text{Bu}$ |      | $\delta^{13}\text{C}$ v. R |                                                    |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------|----------------------------|----------------------------------------------------|
|                                                                  | BC                                    | BCC  | BC                         | BCC                                                |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$                    | 25,5                                  | 29,4 | 16,6                       | 9,1                                                |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Pr}_2$           | 25,2                                  | 29,5 | 20,3                       | 19,2                                               |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^t\text{Bu}_2^{(3)}$     | 25,6                                  | 29,9 | 25,6                       | 29,9                                               |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BPh}_2$                    | 25,9                                  | 30,0 | 142,4                      | 135,7 (o) 130,8 (p)<br>128,1 (m)                   |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BII}$                      | 28,8                                  | 29,0 |                            | 153,2 C6 132,6 C2<br>131,6 C3 127,7 C4<br>120,0 C5 |
| $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B} \curvearrowright^{(3)}$ | 24,8                                  | 29,4 |                            | 33,4 C2 23,6 C3                                    |

Tabelle C.10d:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$

|                                                                            | $\delta^{13}\text{C}$ v. $^t\text{Bu}$ |      | NC   | $\delta^{13}\text{C}$ v. R |                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------|------|----------------------------|----------------------------------------------------|
|                                                                            | BC                                     | BCC  |      | BC                         | BCC                                                |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$ <sup>18</sup>              | 28,4                                   | 28,9 | 31,7 | 12,5                       | 9,4                                                |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$                   | 28,0                                   | 29,3 | 30,6 | 19,6                       | 19,7                                               |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$                            | 28                                     | 30,4 | 34,8 |                            | 133,9 C2 128,6 C3<br>127,9 C4                      |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$                              | 28,8                                   | 29,3 | 43,3 |                            | 152,5 C6 132,8 C2<br>130,9 C3 127,3 C4<br>119,9 C5 |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B} \curvearrowright$ <sup>24</sup> | 28,3                                   | 28,7 | 31,7 | 26,1                       | 33,5 C2 23,5 C3                                    |

Anmerkung zu Tabelle C.10d:

\*1  $\text{BC}(\text{CH}_3)_3$  q (sep) J = 125,5 (5,5);  $\text{BCH}_2\text{CH}_2$  q (t) J = 125,5 (6,0)

$\text{NCH}_3$  q J = 126,5;

\*2  $\text{NCH}_3$  q J = 135,8; C2 t J = 113,3; C3 t J = 124,8

Tabelle C.11c:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BR}_2$

|                                                                        | $^t\text{Bu}$ | NH   | R                  |                    |
|------------------------------------------------------------------------|---------------|------|--------------------|--------------------|
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$                         | 1,06          | 5,40 | 1,04 $\text{CH}_2$ | 1,00 $\text{CH}_3$ |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^i\text{Pr}_2$                | 1,05          | 5,2  | 1,44 CH            | 0,96 $\text{CH}_3$ |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}^t\text{Bu}_2$ <sup>(3)</sup> | 1,04          |      |                    |                    |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BPh}_2$                         | 0,99          | 5,80 | 7,66-7,11 (m) Ph   |                    |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{Bfl}$                           | 1,08          |      | 7,40-6,97 (m) Bfl  |                    |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{B} \curvearrowright$            | 1,81          | 4,3  | 3,42 C2            | 1,35 C3            |

Tabelle C.11d:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BR}_2$

|                                                                                               | $^t\text{Bu}$ | $\text{NCH}_3$ | $\text{R}$                    |                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|-------------------------------|------------------------------|
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$                                               | 1,00          | 2,41           | 1,15 $\text{CH}_3$<br>(t; 10) | 0,80 $\text{CH}_2$<br>(q; 8) |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$                                      | 1,04          | 2,37           | 1,35 $\text{CH}$<br>(m; 1,5)  | 1,09 $\text{CH}_3$<br>(1,5)  |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BPh}_2$                                               | 1,06          | 2,64           | 7,30-7,05 Ph                  |                              |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$                                                 | 0,97          | 2,74           | 7,39-7,30/7,09-6,97 Bfl       |                              |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ | 1,03          | 2,41           | 1,86-1,89/1,40-1,46 C123      |                              |

$^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$  und  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung des  $\alpha$ -Kohlenstoffs (vgl. Tabelle C.10e,f und C.11e,f) geht parallel mit den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen des benachbarten Bors.

Bei den N-ständigen Resten R wird nicht nur der zum Stickstoff  $\alpha$ -ständige Kohlenstoff zu tiefem Feld verschoben; sondern auch das  $\beta$ -C erfährt im Vergleich zu entsprechenden Bor-gebundenen Resten noch eine deutliche Tieffeldverschiebung.

Tabelle C.10f:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$

|                                                 | $^t\text{Bu}$ |              | NR          |              | Et          |              |
|-------------------------------------------------|---------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
|                                                 | $\text{BC}$   | $\text{BCC}$ | $\text{NC}$ | $\text{NCC}$ | $\text{BC}$ | $\text{BCC}$ |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$  | 25,5          | 29,4         | -           | -            | 16,6        | 9,1          |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$ | 28,4          | 28,9         | 31,7        | -            | 12,5        | 9,4          |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$ | 28,0          | 29,1         | 39,5        | 18,6         | 12,3        | 9,8          |

Tabelle C.10e:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$

|                                                   | $^i\text{Pr}$ |              | NR          |                                  | Et          |              |
|---------------------------------------------------|---------------|--------------|-------------|----------------------------------|-------------|--------------|
|                                                   | $\text{BC}$   | $\text{BCC}$ | $\text{NC}$ | $\text{NCC}$                     | $\text{BC}$ | $\text{BCC}$ |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$    | 18            | 19,2/19,1    | -           | -                                | 15          | 8,8/8,7      |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$   | 22            | 18,7         | 33,1        | -                                | 14          | 9,1          |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$   | 22,7          | 19,0         | 41,0        | 20,4                             | 14,8        | 9,5          |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(^i\text{Pr})\text{BEt}_2$ | 23,4          | 19,1         | 47,2        | 25,4                             | 16,3        | 9,4          |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Ph})\text{BEt}_2$   | 23,1          | 18,9         |             | 128,8 C3<br>128,7 C2<br>125,1 C4 | 15,9        | 9,3          |

Tabelle C.11e:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$

|                                                   | $^i\text{Pr}$     |                  | NR                |                  | Et               |                 |
|---------------------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|
|                                                   | $\text{BCH}$      | $\text{B-CH}_3$  | $\text{NCH}$      | $\text{N-CH}_3$  | $\text{BCH}_2$   | $\text{B-CH}_3$ |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$    | 1,28-1,11         | 0,98<br>(d; 6,8) | 5,84              | -                | überlagert       |                 |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$   | 1,58-1,25         | 1,03<br>(d; 6,4) | 2,62              | -                | überlagert       |                 |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$   | 1,30<br>(sp; 6,8) | 1,04<br>(d; 6,8) | 3,12<br>(sp; 7,1) | 1,01<br>(t; 7,1) | 1,00<br>(q; 7,2) | 1,00            |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(^i\text{Pr})\text{BEt}_2$ | 1,30<br>(m; 6,8)  | 1,04<br>(d; 6,8) | 3,65<br>(sp; 6,8) | 1,09<br>(d; 6,8) | 0,98<br>(q; 6,1) | 1,03<br>(t; 6)  |
| $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Ph})\text{BEt}_2$   | 2,00-1,23         | 1,19<br>(d; 5,1) | 7,32-6,85         |                  |                  |                 |

Tabelle C.11f:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R})\text{BEt}_2$

|                                                 | $^t\text{Bu}$  | NR               |                            | Et              |                            |
|-------------------------------------------------|----------------|------------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|
|                                                 | $\text{BCH}_3$ | NCH              | $\text{N}\cdot\text{CH}_3$ | $\text{BCH}_2$  | $\text{B}\cdot\text{CH}_3$ |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$  | 1,06           | 5,40             |                            | 1,04            | 1,00                       |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$ | 1,00           | 2,41             |                            | 1,15<br>(q; 10) | 0,80<br>(t; 8)             |
| $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$ | 1,02           | 2,80<br>(q; 7,1) |                            | überlagert      |                            |

### 3.2. Infrarotspektren

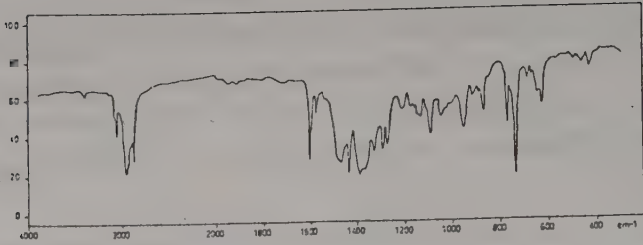
Die IR-Spektren der Diborylamine werden ähnlich wie bei den Aminoboranen hauptsächlich durch die Bandenmuster der Substituenten bestimmt. Für Diborylamine charakteristische Banden - z.B. die  $\text{BN}_2$ -Streckschwingung und die asymmetrische BC-Streckschwingung fallen in den bandenreichen fingerprint-Bereich. Sie sind daher nicht eindeutig zuzuordnen.

Handelt es sich um rein alkylsubstituierte Diborylamine, so wird das IR-Spektrum hauptsächlich von CH-Valenzschwingungen (B) und den CH-Deformationsschwingungen (C) geprägt, die im Bereich von  $2980$  bis  $2800\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1500$  bis  $1385\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Treten im Bereich um  $3300\text{ cm}^{-1}$  mehrere Banden auf, so ist dies ein eindeutiger Hinweis auf Hydrolyse. Aber auch bei sorgfältigster Probenpräparation sind wegen der großen Empfindlichkeit der Verbindungen winzige Hydrolysespuren zu erkennen.

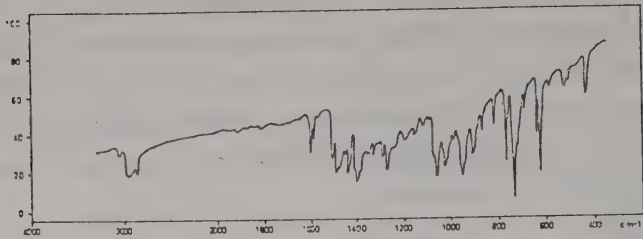
Im folgenden sollen einige Abb. von IR-Spektren die oben genannte Systematik zeigen.

In der Bilderreihe  $\text{R}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$  mit  $\text{R}_2\text{B} = {}^i\text{Pr}_2\text{B}$ ,  ${}^t\text{Bu}_2\text{B}$  und  $\text{Bfl}$  erkennt man die charakteristischen Banden des 9-Borafluorenringes (D:  $3040\text{ cm}^{-1}$ ; E:  $1600$ ,  $1590$  und  $1565\text{ cm}^{-1}$ ; F:  $765$  und  $735\text{ cm}^{-1}$ ).

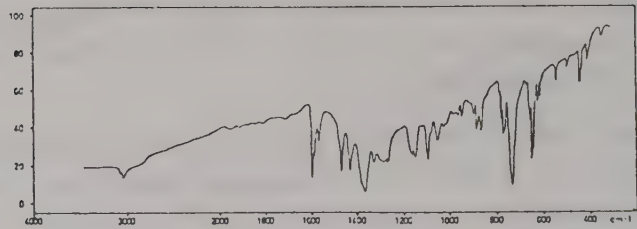
Trägt das Diborylamin keine Bor-ständigen Alkylgruppen ( $\text{R}_2\text{B} = \text{Bfl}$ ), so bleibt der fingerprint-Bereich trotzdem noch sehr bandenreich; dagegen gehen die Intensitäten der CH-Valenzschwingungen (B) zurück.



I



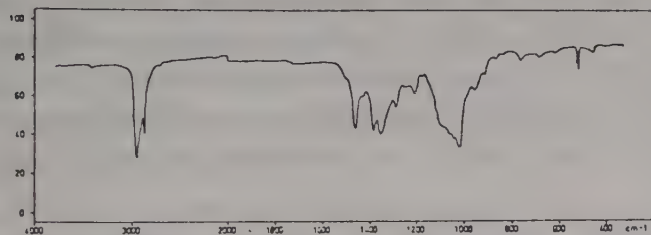
II



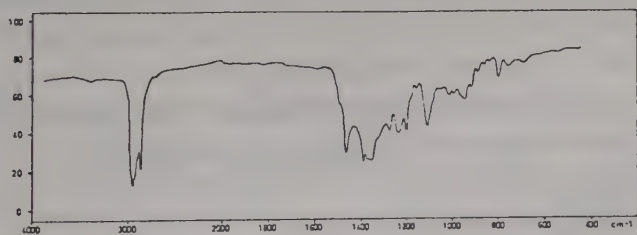
III

Abb. C.4: IR-Spektren von  $R_2BN(Me)BfI$  mit  $R = {}^1Pr$  (I),  $tBu$  (II),  $BfI$  (III)

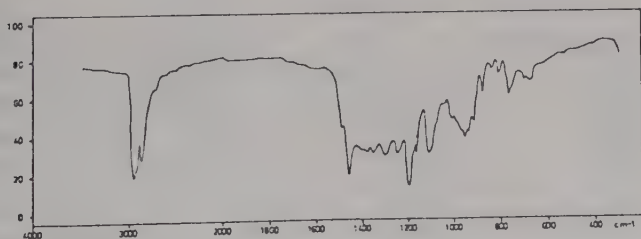
Rein alkylsubstituierte Diborylamine zeigen die Abb. C.5a-c der Reihe  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R}')\text{BEt}_2$  mit  $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}$ . Sie weisen groÙe Ähnlichkeit im Bereich der CH-Valenz-(B) und CH-Deformationsschwingungen auf. Unterschiede treten vornehmlich im langwelligeren fingerprint-Bereich auf.



a



b



c

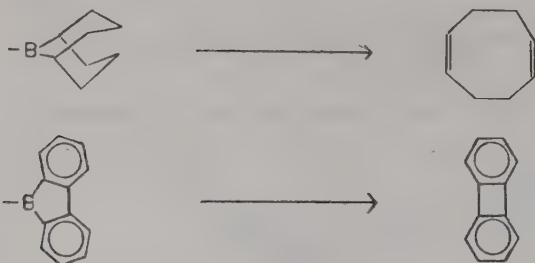
Abb. C.5: IR-Spektren von  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R}')\text{BEt}_2$  mit  $\text{R}' = \text{Me}$  (a), Et (b), Pr (c)

### 3.3. Massenspektren

Im Gegensatz zu den Diborylaminen  $\text{BflN(R)Bfl}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) (Kapitel C.2.4.) findet man in den Massenspektren mit sperrigen Bor-ständigen Resten meist keine Molekülpeaks.

Die Grundeinheit B-N-B bleibt bei der Fragmentierung lange erhalten. Bevorzugt werden BC-Bindungen gebrochen, indem z.B. Isopropyl- oder tert-Butylborylgruppen abgespalten werden. Zum anderen werden CC-Bindungen durch Olefin-Eliminierung innerhalb der Bor-ständigen Kohlenwasserstoffketten gespalten, insbesondere bei den verzweigt-kettigen Verbindungen.

Molekülpeaks findet man nur bei  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN(Me)Bfl}$  und  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN(H)Bfl}$ . Die Abbaumuster der rein alkylsubstituierten Diborylamine sind sich untereinander sehr ähnlich und unterscheiden sich von cyclischen Derivaten. Als charakteristisches Bruchstück für 9-BBN tritt 1.5.Cycloocten auf, während 9-Borafluoren Bis(1.2.phenylen) abspaltet.



Gute Vergleiche ermöglicht die Reihe  $\text{R}_2\text{BN(R')BEt}_2$  mit  $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$  und  $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, {}^i\text{Pr}$  der rein alkylsubstituierten Diborylamine:

Die Bruchstücke dieser Verbindungen sind in 14er Schritten aufgebaut; dh. die Massenzahl eines Bruchstückes unterscheidet sich zu der des nächst kleineren Bruchstückes um 14 oder 28 m/e-Einheiten.

Für das Diborylamin  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{R}')\text{BEt}_2$  wird das größte Bruchstück (mit Ausnahme des sterisch wesentlich stärker belasteten  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}({}^i\text{Pr})\text{BEt}_2$  ist dies immer M-15) durchweg um 14 m/e-Einheiten abgebaut, bis ca die Massenzahl 70 erreicht ist. Bei kleineren Massenzahlen findet man überwiegend Fragmente der  ${}^i\text{Pr}$ -Gruppe. In Tabelle C.12a sind die wichtigsten m/e-Werte aufgeführt.

${}^i\text{Pr}_2\text{BN}({}^i\text{Pr})\text{BEt}_2$  nimmt als sterisch stark belastetes Molekül eine Sonderstellung ein. Das massenhöchste Bruchstück ist hier M- ${}^i\text{Pr}$ , das dann in bekannter Weise in 14er-Schritten weiter abgebaut wird.

Tabelle C.12a: Massenspektren des Typs  ${}^i\text{Pr}_2\text{BNR}'\text{BEt}_2$

| m/e | ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$ |                    | ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$ |                    | ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$ |                    | ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}({}^i\text{Pr})\text{BEt}_2$ |                    |
|-----|--------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------|--------------------|
|     | Int.                                             | Fr.                | Int.                                              | Fr.                | Int.                                              | Fr.                | Int.                                                  | Fr.                |
| 194 |                                                  |                    |                                                   |                    | 1                                                 | M - Me             |                                                       |                    |
| 180 |                                                  |                    | 4                                                 | M - Me             | 8                                                 | M - Et             | 2                                                     | M- ${}^i\text{Pr}$ |
| 166 | 28                                               | M - Me             | 8                                                 | M - Et             | 24                                                | M- ${}^i\text{Pr}$ | 21                                                    |                    |
| 152 | 3                                                | M - Et             | 99                                                | M- ${}^i\text{Pr}$ | 8                                                 |                    | 4                                                     |                    |
| 138 | 48                                               | M- ${}^i\text{Pr}$ | 10                                                |                    | 48                                                |                    | 30                                                    |                    |
| 124 | 57                                               |                    | 10                                                |                    | 34                                                |                    | 14                                                    |                    |
| 110 | 18                                               |                    | 82                                                |                    | 87                                                |                    | 70                                                    |                    |
| 96  | 100                                              |                    | 100                                               |                    | 37                                                |                    | 37                                                    |                    |
| 82  | 80                                               |                    | 74                                                |                    | 100                                               |                    | 100                                                   |                    |
| 68  | 72                                               |                    | 65                                                |                    | 43                                                |                    | 45                                                    |                    |

Bei den Diborylaminen  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R}')\text{BEt}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$ ) werden grundsätzlich größere Fragmente abgespalten als bei den entsprechenden Isopropylverbindungen. Bei  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{R}')\text{BEt}_2$  mit  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$  tritt als größtes Bruchstück  $(\text{Me-Et})^+$  auf, während  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$  eine tert-Butylgruppe verliert.

Tabelle C.12b: Massenspektren des Typs  ${}^t\text{Bu}_2\text{BNR}'\text{BEt}_2$

| m/e | ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$ |                    | ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$ |                    | ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$ |                    |
|-----|--------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------|--------------------|
|     | Int.                                             | Fr.                | Int.                                              | Fr.                | Int.                                              | Fr.                |
| 194 |                                                  |                    |                                                   | M-Et               |                                                   |                    |
| 180 |                                                  | M-Et               |                                                   |                    | 19                                                | M- ${}^t\text{Bu}$ |
| 166 |                                                  |                    |                                                   | M- ${}^t\text{Bu}$ | -                                                 |                    |
| 152 |                                                  | M- ${}^t\text{Bu}$ |                                                   |                    | 3                                                 |                    |
| 138 |                                                  |                    |                                                   |                    | 7                                                 |                    |
| 124 |                                                  |                    |                                                   |                    | 100                                               |                    |
| 110 |                                                  |                    |                                                   |                    | 17                                                |                    |
| 96  |                                                  |                    |                                                   |                    | 24                                                |                    |
| 82  |                                                  |                    |                                                   |                    | 43                                                |                    |
| 58  |                                                  |                    |                                                   |                    | 67                                                |                    |

Anmerkung zu den Tabellen C.12a und b:

Int. = relative Intensität, höchster Peak entspricht 100; Fr. = Art des Fragments

Für die Verbindungen  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$  und  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BEt}_2$  wurden für sämtliche Bruchstücke die Isotopenmuster berechnet und mit den gemessenen verglichen. Von der Signalgruppe des größten Bruchstückes (M-15:  $m/z = 166$  bzw.  $m/z = 180$ ) bis hin zum Fragment 110 (z.B.  $\text{MeBN}(\text{H})\text{BEt}_2$ ) stimmen die einzelnen Muster im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Für die darunter liegenden Fragmente erkennt man durch den Vergleich von berechneten und gefundenen Isotopenmustern eine Überlagerung durch Bruchstücke, die um eine Einheit kleiner, manchmal auch um eine Einheit größer sind. Die Überlagerungen treten um so stärker auf, je kleiner die Bruchstücke sind (ca unterhalb von  $m/e = 60$ ).

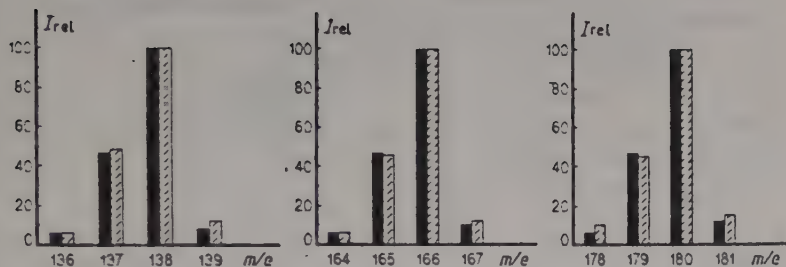


Abb. C.6: Berechnete (■) und gefundene (▨) Isotopenmuster von M-43 der Verbindungen  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{BEt}_2$ ,  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Et})\text{BEt}_2$  und  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(^1\text{Pr})\text{BEt}_2$

Da auf Grund der Natur der Massenspektroskopie keine Zuordnung nach Bindungsverhalten möglich ist, werden im folgenden für die kleineren Bruchstücke nur Summenformeln angegeben.

| m/e | Fragment                                    | m/e | Fragment                                    |
|-----|---------------------------------------------|-----|---------------------------------------------|
| 124 | $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}$ | 72  | $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{B}_2\text{N}$ |
| 110 | $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{B}_2\text{N}$ | 68  | $\text{C}_2\text{H}_8\text{B}_2\text{N}$    |
| 96  | $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}$ |     |                                             |

Darüberhinaus erfolgen auch BN-Spaltungen, die bei den Verbindungen mit cyclischen bzw. aromatischen Resten näher betrachtet werden sollen.

Die massenhöchsten Fragmente von  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^1\text{Pr}_2$  und  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^1\text{Pr}_2$  sind Signale für M-Et und M- $^t\text{Bu}$ .

Während für  $^1\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^1\text{Pr}_2$  die übliche 14er-Folge eingehalten wird, tritt bei  $^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^1\text{Pr}_2$  im Bereich von m/e = 180 (M- $^t\text{Bu}$ -14) bis 124 (M- $^t\text{Bu}$ -5·14) eine Bruchstücklücke auf. Dafür findet man ein zusätzliches Signal bei m/e = (M- $^t\text{Bu}$ -2· $^1\text{Pr}$ ).

Tabelle C.13: Massenspektren des Typs  $R_2BNMeBEt_2$

| m/e | $^iPr_2BN(Me)B^iPr_2$ |            | $^tBu_2BN(Me)B^iPr_2$ |            |
|-----|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
|     | Int.                  | Fr.        | Int.                  | Fr.        |
| 194 | 5                     | M - Et     | 18                    | M - $^tBu$ |
| 180 | 40                    | M - $^iPr$ | 4                     |            |
| 166 | 12                    |            | -                     |            |
| 154 | 15                    |            | -                     |            |
| 138 | 6                     |            | -                     |            |
| 124 | 16                    |            | 100                   |            |
| 110 | 100                   |            | 5                     |            |
| 108 | 15                    |            | 17                    |            |
| 96  | 60                    |            | 25                    |            |
| 82  | 26                    |            | 84                    |            |
| 68  | 26                    |            | 6                     |            |

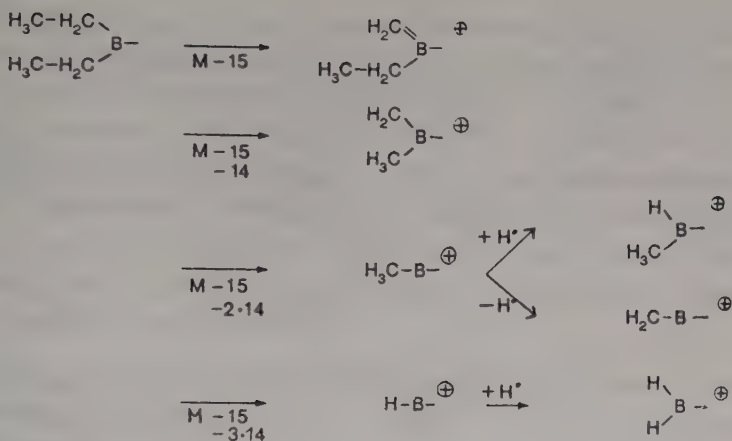


Abb.C.7a: Massenspektroskopischer Abbau der Diethylborylgruppe

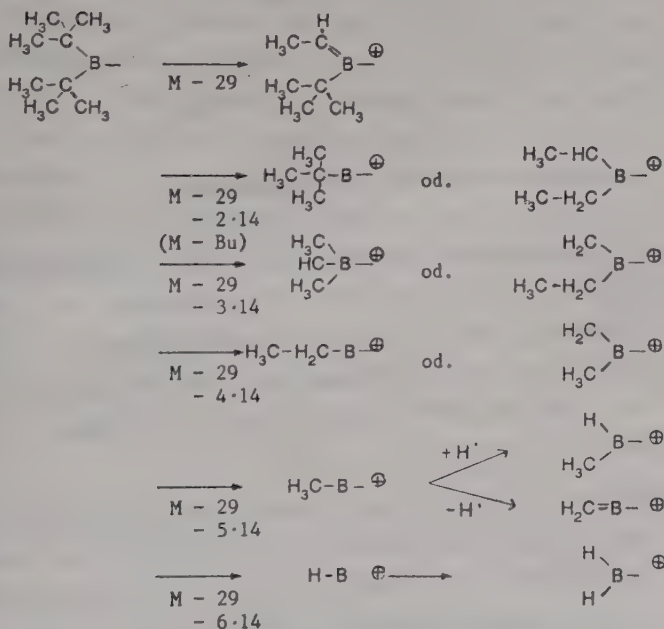


Abb. C.7c: Massenspektroskopischer Abbau der Di-tert-butylborylgruppe

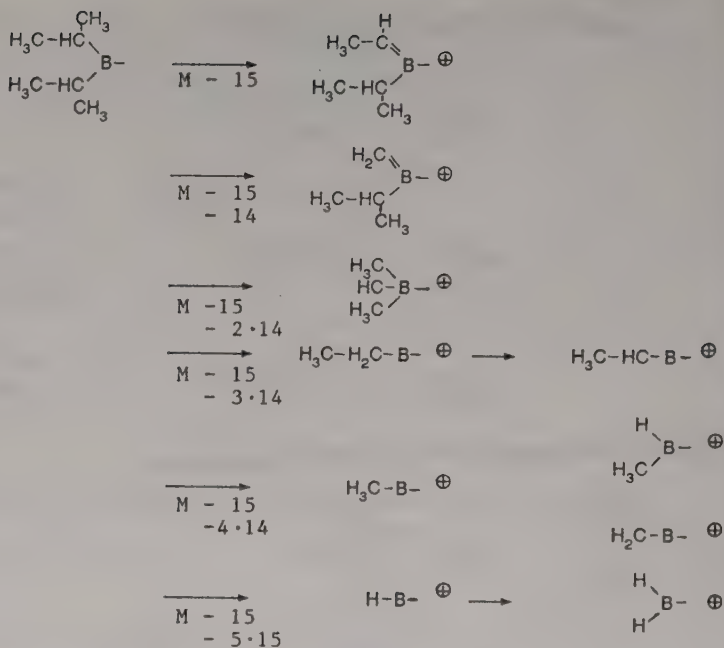


Abb. C.7b: Massenspektroskopischer Abbau der Diisopropylgruppe

Enthält das Diborylamin einen **cyclischen** oder **aromatischen** Substituenten, ändert sich das Zerfallsmuster. So zeigen Verbindungen mit 9-BBN die bereits erwähnte Symmetrisierung zu  $\langle \text{BN}(\text{H})\text{B} \rangle$  auch im Massenspektrum. Es ist dies gleichzeitig die einzige 9-BBN-substituierte Verbindung, in der ein Molekülpeak meßbar ist.

Die beachtliche Stabilität des 9-BBN-Ringes führt dazu, daß auch eine BN-Spaltung erfolgt. Daher gibt es nur wenig größere Bruchstücke, die durch M-43 bzw. M-57 und  $\langle \text{BNR}'\text{H} \rangle$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ ) gebildet werden. Daneben sollte sich auch  $\text{R}_2\text{BNR}'\text{H}$  ( $\text{R} = \text{}^i\text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}$  und  $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ ) bilden.

Die Bruchstücke unterhalb  $m/e = 100$  ähneln dem Zerfallsmuster der vorausgegangenen Verbindungen. Sie überlagern aber in diesem Bereich so stark, daß nahezu ein Band von Signalen auftritt.

Noch stärker zum Tragen kommt die BN-Spaltung bei Diborylaminen mit B-diphenyl oder 9-Borafluorenylgruppen.

Aus  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{H})\text{BPh}_2^+$  spaltet sich bevorzugt  ${}^t\text{Bu}$  ab, so daß der Peak für  $\text{M}-{}^t\text{Bu}$  eine relative Intensität von 80 % besitzt. Unter BN-Spaltung entstehen die Fragmente  $\text{Ph}_2\text{BNH}_2$  (25 %) und  $\text{Ph}_2\text{B}$  (100 %).

Diborylamine mit 9-Borafluoren-Gruppen fallen durch ihre Symmetrisierungstendenz auf. Die aus einer Lösung von  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{Bfl}$  isolierten Kristalle erwiesen sich dabei als reines  $\text{BflN}(\text{H})\text{Bfl}$  mit seinen typischen Bruchstücken und Isotopenmustern (siehe Kapitel C.2.4.). Aber auch beim Ionisieren reiner  $\text{R}_2\text{BN}(\text{R}')\text{Bfl}$ -Verbindungen entstehen im Fall von  $\text{R} = {}^t\text{Bu}$  und  $\text{R}' = \text{H}$  sowie für  $\text{R} = {}^i\text{Pr}$  und  $\text{R}' = \text{Me}$  zusätzlich zu den erwarteten Fragmenten die oben genannten Bruchstücke. Den Basispeak bilden  $9\text{-Bfl-NH}_2^+$  bzw.  $9\text{-Bfl-NMeH}^+$ . Als besonders stabile Verbindung erwies sich  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{Bfl}$ , dessen Zerfallsschema nachstehend skizziert ist.

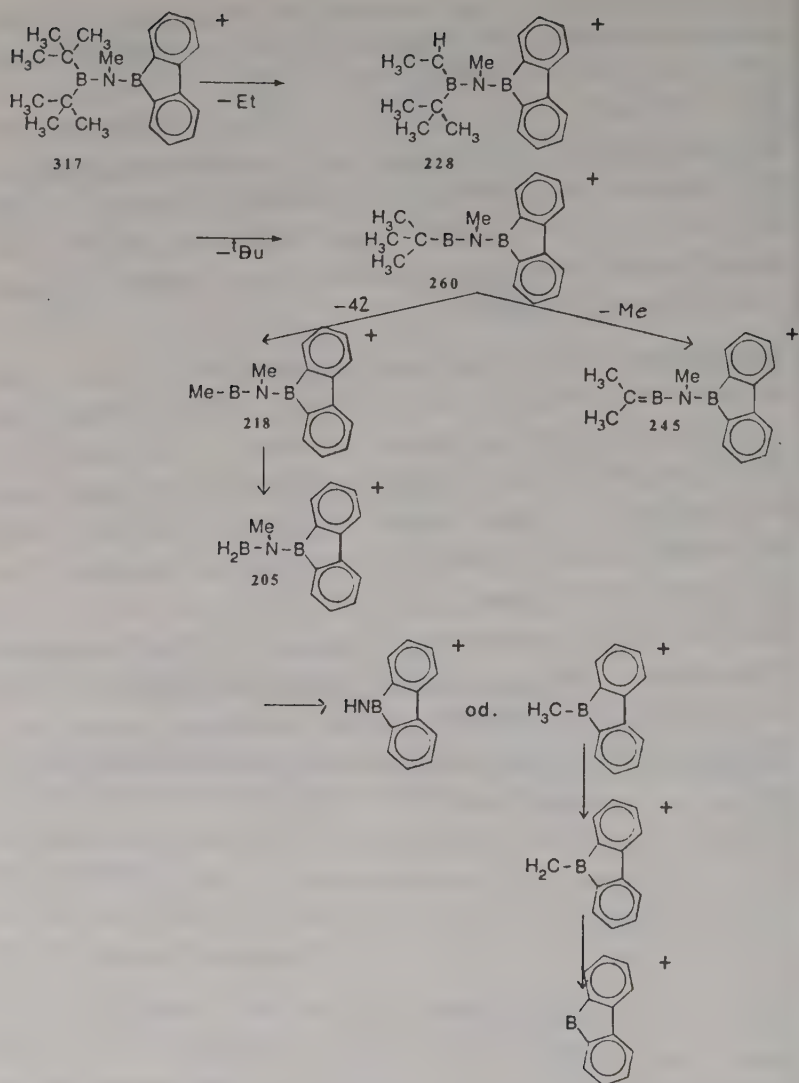


Abb. C.8: Massenspektroskopischer Abbau von  $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BfI}$

Tabelle C.14: Massenspektrum von  ${}^t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{BfI}$

| m/e | Int. | Fr.                   | m/e | Int. | Fr.                                |
|-----|------|-----------------------|-----|------|------------------------------------|
| 317 | 5    | M                     | 82  | 30   | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BN}$ |
| 288 | 6    | M-Et                  | 73  | 12   |                                    |
| 260 | 100  | M- ${}^t\text{Bu}$    | 69  | 12   |                                    |
| 245 | 8    | M- ${}^t\text{Bu-Me}$ | 57  | 26   | ${}^t\text{Bu}$                    |
| 218 | 38   | M- ${}^t\text{Bu-42}$ | 56  | 22   | ${}^t\text{Bu-H}$                  |
| 205 | 16   |                       | 55  | 16   |                                    |
| 178 | 7    | MeBfI                 | 52  | 12   |                                    |
| 177 | 8    |                       | 43  | 16   | $i\text{Pr}$                       |
| 163 | 16   | BfI                   | 42  | 12   |                                    |

## D TERT-BUTYL(TERT-BUTYLIMINO)BORAN

### 1. Einleitung

Nachdem Borimide bereits in den vierziger Jahren als reaktive Zwischenstufen bei der Bildung von Borazinen aus Amin-Boranen durch thermische Halogenwasserstoff- bzw. Methan-Eliminierung postuliert worden waren <sup>(47)</sup>, gelang in den sechziger Jahren der Nachweis von Borimiden  $RB\equiv NR'$  durch Abfangreaktionen mit 1,3-Dipolen.

Der entscheidende Durchbruch gelang P.J. Paetzold 1979<sup>(48)</sup> mit der Gasphasenthermolyse von Chlor(trimethylsilyl-amino)-boranen unter Abspaltung von Trimehtylchlorsilan. Nicht minder bedeutend war die Entwicklung einer Synthese von Borimiden durch chemische Reaktionen in Lösung von S. Weber<sup>(49)</sup>.

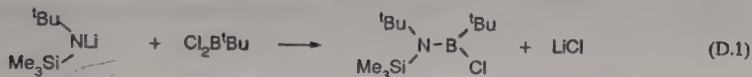
In der vorliegenden Arbeit sollten Borimide als Vorläufer für N-metallierte Aminoborane dienen; wobei  $tBuBN^tBu$  als Modellverbindung ausgewählt wurde.

$tBuBN^tBu$  gehört zu den wenigen unkondensierbaren Borimiden (10 °C / 0,8 Torr), das mit einer Halbwertszeit von drei Tagen bei 50 °C relativ stabil gegen Dimerisierung ist.

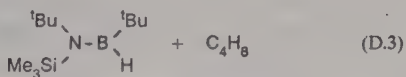
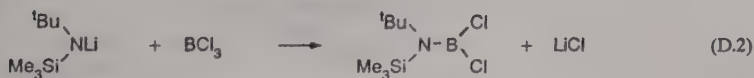
Neben der von P. Paetzold gewählten Methode<sup>(45)</sup> zur Darstellung von  $tBuBN^tBu$  sollte die Hauptaufgabe darin bestehen, einen einfachen Syntheseweg durch chemische Reaktionen in Lösung zu finden.

## 2.1. Die klassische Ausgangsverbindung (tert-Butyltrimethylsilylamino)tert-butylchloroborane

P. Paetzold et al. synthetisierten als Borimid-Vorläufer die Verbindung  ${}^t\text{Bu}(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{SiMe}_3){}^t\text{Bu}$ , indem sie im letzten Schritt die Bor-Stickstoff-Bindung aufbauten:



Während  ${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NLi}$  leicht und in guten Ausbeuten darstellbar ist, wird die Synthese von  $\text{Cl}_2\text{B}{}^t\text{Bu}$  mit der Bildung von  $\text{ClB}{}^t\text{Bu}_2$  begleitet<sup>(50)</sup>. Deshalb sollte zunächst ein Syntheseweg gefunden werden, der die Verwendung von  $\text{Cl}_2\text{B}{}^t\text{Bu}$  umgeht. Dabei war es naheliegend, die BN-Bindung vor Einführung aller übrigen Substituenten zu knüpfen. So galt es, in tert-Butyltrimethylsilylaminochloroborane<sup>(51)</sup> eine tert-Butylgruppe einzuführen.

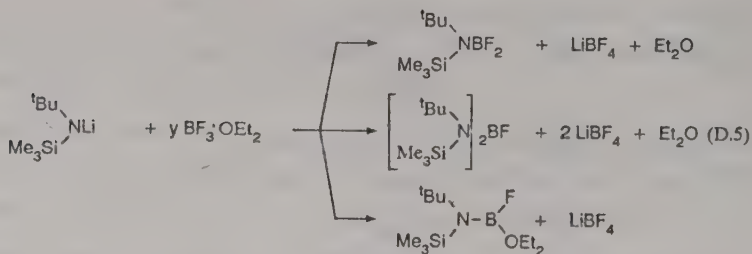


Diese Umsetzung war erstmals von P. Kölle<sup>(52)</sup> in einem kleinen Ansatz durchgeführt worden. Bei der Übertragung der Reaktion auf einen größeren Maßstab traten -auch unter variierten Bedingungen- Nebenprodukte auf, die zum Überwiegen-

den Teil auf einer Hydridübertragung zum tert-Butyltrimethylsilylaminochloroboran ( $\delta^{11}\text{B} = 51,6$  ppm) basieren. Neben der Ausgangsverbindung  ${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBCl}_2$  ( $\delta^{11}\text{B} = 37,6$  ppm) fiel die gleiche Menge  ${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB}(\text{Cl}){}^t\text{Bu}$  ( $\delta^{11}\text{B} = 57,5$  ppm) an (D.3). Da letzteres nur unvollständig von den übrigen Verbindungen destillativ abtrennbar ist, wurde es letztlich nur in 18 proz. Ausbeute erhalten.

## 2.2. (Tert-Butyltrimethylsilylamino)tert-butylfluoroboran

Da die Hydridübertragung bei der Butylierung von  ${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBCl}_2$  mutmaßlich aus sterischen Gründen erfolgt<sup>(53)</sup>, sollte sich in die Fluorverbindung  ${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBF}_2$  leichter eine tert-Butylgruppe einführen lassen.  ${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBF}_2$  war von Kölle bereits unter Nebenproduktbildung von  $[{}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]_2\text{BF}$  dargestellt worden.



Wie die in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen zeigen (D.5), findet aber nicht nur eine Nebenreaktion zum doppelt aminierten Produkt  $[{}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]_2\text{BF}$  statt, sondern es tritt noch ein weiteres Nebenprodukt in Form von  ${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB}(\text{F})\text{OEt}$  auf.

Auch durch Variieren der Reaktionsbedingungen (Ether oder Hexan;  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  oder RT) konnte die Nebenproduktbildung nicht wesentlich unterdrückt werden. Um den Anteil an Bis(amino)borfluorid möglichst gering zu halten, ist es notwendig, mit einem großen Überschuß an  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  zu arbeiten. Der nicht abreagierte Anteil an  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  muß zeitaufwendig mit Lithiumfluorid als  $\text{LiBF}_4$  gefällt werden (3 bis 5 Tage).

Während in der Reaktionslösung ein Produktverhältnis A:B = 3:1 gefunden wird, reichert sich B bei der destillativen Aufarbeitung an. Neben  ${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBF}_2$  (A) (15 % Ausbeute, Sdp.  $45^{\circ}\text{C}$  / 20 Torr) kann man  $[{}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]_2\text{BF}$  (B) (45 % Ausbeute, Sdp.  $48-52^{\circ}\text{C}$  / HV) destillativ isolieren.

Tabelle D.1 enthält die  ${}^{11}\text{B}$ - und  ${}^1\text{H}$ -NMR-Daten dieser Verbindungen.

Tabelle D.1: NMR-Daten der Verbindungen nach Reaktionsgleichung (D.4)

${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBF}_2$  (A)

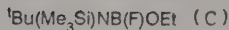
|                                                       |            |                                               |
|-------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------|
| $\delta {}^{11}\text{B}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )   | = 18,8 ppm | $h_{1/2}$ = 90 Hz                             |
| $\delta {}^{11}\text{B}$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) | = 18,5 ppm | $h_{1/2}$ = 105 Hz                            |
| $\delta {}^1\text{H}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )      | = 1,19 ppm | (t; $J_{\text{FH}}$ = 1,0 Hz) ${}^t\text{Bu}$ |
|                                                       | 0,18 ppm   | (t; $J_{\text{FH}}$ = 1,7 Hz) $\text{SiMe}_3$ |
| $\delta {}^1\text{H}$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )    | = 1,37 ppm | (t; $J_{\text{FH}}$ = 1,0 Hz) ${}^t\text{Bu}$ |
|                                                       | 0,29 ppm   | (t; $J_{\text{FH}}$ = 1,7 Hz) $\text{SiMe}_3$ |



$$\delta^{11}\text{B} (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 26,5 \text{ ppm}$$

$$\delta^1\text{H} (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1,37 \text{ ppm} \quad (\text{d}; J_{\text{FH}} = 1,0 \text{ Hz}) \quad {}^t\text{Bu}$$

$$0,32 \text{ ppm} \quad \text{SiMe}_3$$



$$\delta^{11}\text{B} (\text{C}_6\text{D}_6) = 20,6 \text{ ppm}$$

$$\delta^1\text{H} (\text{C}_6\text{D}_6) = 3,74 \text{ (q; } J = 7,1) \text{ CH}_2 \text{ [1]}$$

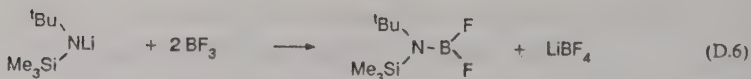
$$1,34 \text{ (d; } J_{\text{FH}} = 0,9) \text{ } {}^t\text{Bu} \text{ [2]}$$

$$1,02 \text{ (t; } J = 7,1) \text{ CH}_3 \text{ [1]}$$

$$0,29 \text{ (d; } J_{\text{FH}} = 1,5) \text{ SiMe}_3 \text{ [3]}$$

Damit ist die Reaktion (D.4) für eine präperative Darstellung von  ${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBF}{}^t\text{Bu}$  wenig geeignet. Es galt daher ein besseres Verfahren zu entwickeln.

Wahrscheinlich wirkt sich die Verwendung von  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  negativ aus, zumal auch Etherspaltung einzusetzen scheint. Daher wurde als BF-Komponente gasförmiges Bortrifluorid eingesetzt. Um einen Überschuß an  $\text{BF}_3$  zu gewährleisten (zur Vermeidung einer Doppelaminierung), wurde es durch das Lösungsmittel geleitet, wobei gleichzeitig langsam  ${}^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NLi}$  unter Rühren in die Lösung getropft wurde.

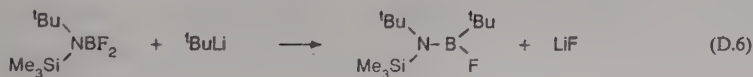


Mit Toluol als Lösungsmittel bilden sich bei  $-78^\circ\text{C}$  keine Nebenprodukte. Allerdings läßt sich Toluol durch Destillation vom Produkt nicht vollständig abtrennen. Zwar kann der

Gehalt an Toluol im Destillat  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch genau bestimmt werden, jedoch wirkt sich dieses Lösungsmittel bei der nachfolgenden Butylierung nachteilig aus. Seine Gegenwart bewirkt nämlich ein gelartiges Anfallen des entstehenden Lithiumfluorids und erschwert so die Abtrennung dieses Salzes ganz erheblich.

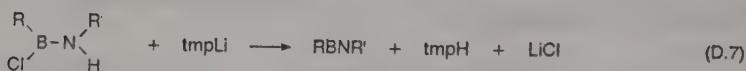
Es ist daher zweckmäßig die Umsetzung (D.5) in Hexan durchzuführen. Man erreicht dann leicht eine Ausbeute von 45 %. Diese Methode zeichnet sich darüberhinaus durch einen geringen Zeitaufwand gegenüber der Darstellung mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  aus.

Die weitere Umsetzung von  $^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBF}_2$  mit  $^t\text{BuLi}$  läuft bei  $-78^\circ\text{C}$  in Pentan problemlos ab, und führt zu 75 % Ausbeute an  $^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB}(\text{F})^t\text{Bu}$ .



### 3. Darstellung von Borimiden durch Reaktion in Lösung

In jüngerer Zeit wurden Borimide erfolgreich in Lösung synthetisiert <sup>(49)</sup>. Beispielhaft dafür soll Reaktion (D.7) sein.

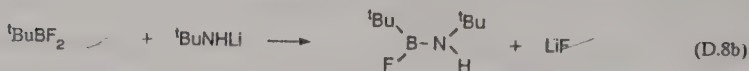


R<sub>1</sub> = tmp    R' = <sup>t</sup>Bu, Mes, Sumes

Da sich die Gasphasenthermolyse von <sup>t</sup>Bu(Me<sub>3</sub>Si)NB(F)<sup>t</sup>Bu apparativ relativ problematisch gestaltete, sollten Versuche unternommen werden, <sup>t</sup>BuBN<sup>t</sup>Bu auch in Lösung darzustellen.

#### 3.1. Über (tert-Butylamino)tert-butylfluoroboran

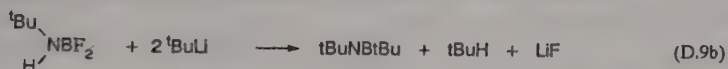
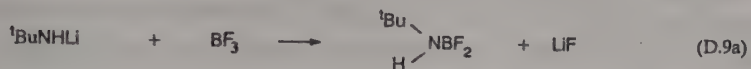
Eine Möglichkeit zur Darstellung von <sup>t</sup>BuBN<sup>t</sup>Bu sollte über einen zur Reaktion (D.7) analogen Weg laufen. Dazu ist die Verbindung <sup>t</sup>Bu(F)BN(H)<sup>t</sup>Bu erforderlich, die z.B. nach Gleichung (D.8) dargestellt werden könnte.



Zur Darstellung von <sup>t</sup>BuBF<sub>2</sub> wurde bei -78 °C Bortrifluorid durch Hexan geleitet, und unter Rühren <sup>t</sup>BuLi langsam zuge-  
tropft. Obwohl für einen stetigen Überschuß an BF<sub>3</sub> gesorgt wurde, bildete sich ausschließlich <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>B (δ<sup>11</sup>B = 82,4 ppm; δ<sup>1</sup>H = 1,15 ppm).

### 2.2.2. Über (tert-Butylamino)difluoroboran

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von  ${}^t\text{BuBN}{}^t\text{Bu}$  sollen die Gleichungen (D.9a) und (D.9b) aufzeigen.



Reaktion (D.9a) wurde in gewohnter Weise durchgeführt, indem bei  $-78^\circ\text{C}$   $\text{BF}_3$  durch Pentan geleitet und frisch hergestelltes  ${}^t\text{BuNHLi}$  in Hexan zugetropft wurde. Im Gegensatz zu Reaktion (D.5) von Kapitel D.2.2. wurde hier kein eindeutiger Reaktionsverlauf beobachtet. Vielmehr wurde ein Produktgemisch von  $\text{RR}'\text{R}''\text{B}$ ,  $\text{RR}'\text{BF}$ ,  $\text{R}'\text{BF}_2$  und  $\text{RBF}_2$  gefunden, dessen destillative Auftrennung nicht gelang.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Allgemeines zur Arbeitstechnik und Analytik

Aufgrund der Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen wurden die Umsetzungen unter striktem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Geräte (Schlenk-Apparaturen, NMR-Röhrchen) wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum ausgeheizt und mit nachgereinigtem Stickstoff gefüllt.

Lösungsmittel wurden durch Destillation über Na, K, K/Na-Legierung,  $P_2O_5$ ,  $LiAlH_4$  getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt.

Für kernresonanzspektroskopische Untersuchungen standen die Geräte

VARIAN FT 80 ( $^{11}B$ ,  $^{31}P$ ), JEOL FX 90 ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ) und BRUKER WP 200 ( $^{11}B$ ,  $^{13}C$ ,  $^{14}N$ ) zur Verfügung.

Standard:

$^1H$ -NMR: internes TMS,  $C_6D_6$  (7,15 ppm gegen TMS),  
 $d_8$ -Toluol (2,09 ppm) und  $d_6$ -DMSO (2,49 ppm)

$^{13}C$ -NMR: internes TMS,  $C_6D_6$  (128,0 ppm),  $d_8$ -Toluol  
(20,4 ppm) und  $d_6$ -DMSO (39,5 ppm)

$^{11}B$ -NMR: externes  $BF_3$ -Etherat

$^{14}N$ -NMR: externe gesättigte wäßrige Lösung von  $NaNO_3$

$^{31}P$ -NMR: externe 85 %ige wäßrige Lösung von  $H_3PO_4$

Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung relativ zum Standard ein positives Vorzeichen. Die Halbhöhenbreiten der Signale wer-

den in Hz und in ( ) Klammern angegeben, die Integralverhältnisse in [ ] Klammern. Wenn nicht anders angegeben, ist unter der Kopplungskonstante "J"  $^1J_{HH}$  zu verstehen.

Prozentuale Angaben an Verunreinigungen beziehen sich auf mol%; als geringfügig werden Verunreinigungen bezeichnet, wenn sie im NMR-Spektrum gerade noch erkennbar sind, aber integrationsmäßig nicht mehr erfaßt werden können.

Die Aufnahme der **Infrarotspektren** (Flüssigkeiten als Kapillarfilm, Festsubstanzen in Nujol- bzw. Hostaflonsuspension) erfolgte mit einem PERKIN-ELMER 325 IR-Spektrometer.

**Massenspektren** wurden mit einem ATLAS CH 7 Gerät aufgenommen. Flüssige Proben wurden über den Einspritzblock zugeführt, Feststoffe mit Hilfe eines Tiegels oder eines Glasrohres direkt vor die Ionenquelle gebracht.

In den Massenspektren werden die einzelnen Bruchstücke jeweils mit relativer Intensität aufgeführt. Zur Berechnung von Isotopenmustern wurde ein von W. Reinhardt (Arbeitskreis Prof. A. Weiß) entwickeltes Rechenprogramm verwendet. Für Bor- Chlor- und Silicium-haltige Bruchstücke wurde das gefundene Isotopenmuster jeweils mit dem berechneten überprüft.

Für die **Röntgenstrukturbestimmung** stand ein Syntex R3-Gerät zur Verfügung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELXTL-Programmpaket auf einem NOVA-3-Rechner.

Die C- H- und N-Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. Abweichungen zwischen berechneten und gefundenen Werten sind bei sehr empfindlichen Substanzen auf unzureichende Schutzmaß-

nahmen bei der Einwaage sowie bei Organoborane auf die Bildung von Borcarbid zurückzuführen.

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden im abgeschmolzenen Kapillarröhrchen gemessen und sind unkorrigiert angegeben.

### Ausgangsmaterialien

#### Handelspräparate:

Neben den an den Chemikalienausgaben der chemischen Institute erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel fanden folgende Handelspräparate Verwendung (Lieferfirmen in Klammern):

$\text{NH}_3$ ,  $\text{MeNH}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (BASF);  $n\text{BuLi}$ ,  $t\text{BuLi}$  (Metallgesellschaft);  $\text{BCl}_3$  (Elektroschmelzwerk Kempton);  $\text{EtNH}_3\text{Cl}$ ,  $i\text{PrNH}_2$ ,  $\text{PhNH}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $i\text{PrBr}$  (Ega-Chemie);  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  (Aldrich);  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  (Fluka); TMEDA (Wacker).

#### Nicht selbst dargestellte Ausgangsverbindungen:

Folgende Substanzen standen zur Verfügung:

$\text{C}(\text{BNHLi})$ ,  $\text{C}(\text{BNMeLi})$ ,  $i\text{Pr}_2\text{BN}^t\text{BuH}$  (H. Prigge);  $\text{Me}_2\text{BBr}$ , 9-BBN-OMe,  $i\text{Pr}_2\text{BCl}$  (Anorg.chem. Praktikum III).

Nach Literaturvorschriften wurden folgende Verbindungen erhalten:

$\text{B}(\text{NMe}_2)_3^{(54)}$ ;  $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{BNMe}_2$ ,  $t\text{Bu}_2\text{BNMe}_2$ ,  $t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$ ,  $t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$ ,  $t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$  und  $t\text{Bu}_2\text{BOMe}^{(10)}$ ;  $i\text{Pr}_2\text{BNMe}_2$ ,  $i\text{Pr}_2\text{BNH}_2$ ,  $i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$ ,  $i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$ ,  $i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  und  $i\text{Pr}_2\text{BOMe}^{(3)}$ ;  $\text{MeN}(\text{SiMe}_3)_2^{(55)}$ ; 2,2'-Biphenylquecksilber<sup>(56)</sup>; 9-Chloro-9-borafluoren, 9-Diethylamino-9-borafluoren<sup>(30)</sup>;  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}^{(57)}$ .

## VERSUCHE ZU KAPITEL A

### Versuch A.0:

#### Darstellung von Ethylamin

Eine gesättigte Lösung von 41,0 g (500 mmol)  $\text{EtNH}_3\text{Cl}$  in Wasser wurde langsam auf KOH-Plätzchen getropft. Das entstehende Gas (feuchtes  $\text{EtNH}_2$ ) wurde kontinuierlich in einen Kolben mit frisch geschnittenen Natriumstreifen kondensiert. Durch Wegnehmen der Kühlung ließ man das Gas anschließend durch ein angeschlossenes KOH-Trockenrohr strömen, um es danach in ein Vorratsgefäß einzukondensieren. Die Ausbeute an  $\text{EtNH}_2$  betrug 11,8 g (262 mmol) bzw. 52 % d.Th. Die hohen Verluste sind auf die gute Löslichkeit von  $\text{EtNH}_2$  in Wasser zurückzuführen.

### Versuch A.1:

#### Darstellung von (Diisopropylboryl)ethylamin

$\text{EtNH}_2$  wurde gemäß Versuch A.0 mit konzentrierter Natronlauge aus  $\text{EtNH}_3\text{Cl}$  freigesetzt und sorgfältig getrocknet. 7,00 g (155,2 mmol, davon 55 % Überschuß) wurden zu einer Lösung von 6,63 g (50,0 mmol  $i\text{Pr}_2\text{BCl}$ ) in 50 ml Hexan, die auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt war, kondensiert (unter Rühren). Nach dem Auftauen wurde die Reaktionsmischung unter Verwendung eines Isopropanol/Trockeneis-Kühlers 2,5 Std. unter Rückfluß erhitzt.

Der Niederschlag wurde abgefrittet und sorgfältig mit Pentan gewaschen. Von den vereinigten Filtraten wurde überschüssiges Amin sowie Lsm. im Vakuum entfernt.

Der flüssige Rückstand wurde über eine 6 cm lange Vigreuxkolonne destilliert; das Produkt ging bei 63 °C / 35 Torr als farblose Flüssigkeit über.

Ausbeute: 4,00 g (28,4 mmol; 57 %)

$C_8H_{20}BN$  (141.06)

ber.: C 68,12 H 14,29 N 9,93

gef.: C 69,29 H 14,38 N 9,11

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}B$ : Tabelle A.1c (S. 13)

$\delta^{13}C$ : Tabelle A.8a (S. 27)

$\delta^{14}N$ : Tabelle A.3c (S. 19)

$\delta^1H$ : Tabelle A.11c (S. 34)

Massenspektrum:

141 (60) M

98 (100) M-43

IR-spektroskopische Daten:

Tabelle A.16a (S. 40)

Versuch A.2:

Darstellung von (Diisopropylboryl)isopropylamin

10,00 g (75,0 mmol)  $iPr_2BCl$  wurden in 60 ml Hexan gelöst, und bei -78 °C unter Rühren eine Lösung aus 10,70 g (181,0 mmol)  $iPrNH_2$  in 40 ml Hexan langsam zugetropft; dabei setzte sofort die Bildung eines weißen Feststoffes ein.

Nachdem die Reaktionsmischung auf RT gekommen war, wurde zur Entfernung überschüssigen Amins 1,5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Der Feststoff wurde abgefrittet, und vom Filtrat das Lsm. im Vakuum abgezogen.

Bei der Destillation (6 cm lange Vigreuxkolonne) ging das Produkt bei 45 °C / 10 Torr als farblose Flüssigkeit über.

Ausbeute: 9,3 g (60,0 mmol; 80 %)

$C_9H_{22}BN$  (155,09)

ber.: C 69,70 H 14,30 N 9,03

gef.: C 69,95 H 14,26 N 8,88

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}B$ : Tabelle A.1c (S. 13)

$\delta^{13}C$ : Tabelle A.8a (S. 27)

$\delta^{14}N$ : Tabelle A.3c (S. 19)

$\delta^1H$ : Tabelle A.11c (S. 34)

Massenspektrum:

IR-spektroskopische Daten:

155 (20) M

Tabelle A.16a (S. 40)

140 (6) M-15

112 (60) M-43

### Versuch A.3

#### Darstellung von (Diisopropylboryl)phenylamin

Eine Lösung von 6,95 g (49,3 mmol)  $iPr_2BNMe_2$  in 20 ml Hexan wurde bei RT vorgelegt und 4,59 g (49,3 mmol) Anilin unter Rühren innerhalb von 1,5 Std. zugetropft. Das als ölige Tropfen zu erkennende Anilin reagierte jeweils rasch zu einem in Hexan löslichen Produkt ab, während nur eine geringfügige Gasentwicklung zu beobachten war. Nach 24 Std. Rühren bei RT war laut  $^{11}B$ -NMR-Spektrum noch ca 2/3 der Ausgangssubstanz  $iPr_2BNMe_2$  vorhanden ( $\delta^{11}B = 46,0$  ppm). Daher mußte insgesamt 20 Std. unter Rückfluß erhitzt werden, bis  $iPr_2BNMe_2$  vollständig abreagiert hatte ( $^{11}B$ -NMR-spektroskopisch überprüft).

Das Lsm. wurde im Vakuum abgezogen, und die zurückgebliebene Flüssigkeit über eine 6 cm lange Vigreuxkolonne destilliert: Nach einem Vorlauf bei 30-32 °C / ÖV (0,5 g) ging das Produkt bei 50 °C / ÖV als farblose Flüssigkeit über.

Ausbeute: 7,26 g (41,5 mmol; 84 %)

$C_{12}H_{20}BN$  (189,11)

ber.: C 76,22 H 10,66 N 7,41

gef.: C 77,91 H 10,94 N 7,70

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}B$ : Tabelle A.1c (S. 13)

$\delta^{13}C$ : Tabelle A.8a (S. 27)

$\delta^{14}N$ : Tabelle A.3c (S. 19)

$\delta^1H$ : Tabelle A.11c (S. 34)

Massenspektrum:

IR-spektroskopische Daten:

189 (35) M

Tabelle A.16a/17 (S. 40)

146 (62) M-43

Versuch A.4:

#### Darstellung von (Di-tert-butylboryl)ethylamin

Eine Lösung von 7,92 g (46,8 mmol)  $tBu_2BNMe_2$  in 50 ml Hexan wurde unter Rühren auf  $-78^\circ C$  gekühlt, und 8,00 g (177,5 mmol)  $EtNH_2$  (90 % Überschuß) einkondensiert, wobei sofort ein Niederschlag ausfiel. Das  $EtNH_2$  wurde wie bei Versuch A.0 aus  $EtNH_3Cl$  frisch hergestellt, und sorgfältig getrocknet.

Nach dem Auftauen wurde unter Verwendung eines Isopropanol/Trockeneis-Kühlers die Reaktionslösung 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Amin sowie das Lsm. wurden im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde über eine 6 cm lange Vigreuxkolonne bei 8 Torr destilliert; bei  $60^\circ C$  ging das Aminoboran als farbloses Öl über.

Ausbeute: 5,86 g (34,6 mmol; 74 %)

$C_{10}H_{24}BN$  (169,12)

ber.: C 71,02 H 14,30 N 8,29

gef.: C 70,51 H 14,67 N 7,99

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}B$ : Tabelle A.1d (S. 13)

$\delta^{13}C$ : Tabelle A.8b (S. 28)

$\delta^{14}N$ : Tabelle A.3d (S. 20)

$\delta^1H$ : Tabelle A.11d (S. 34)

Massenspektrum:

IR-spektroskopische Daten:

169 (20) M

Tabelle A.16b (S. 41)

112 (100) M-57

Versuch A.5:

#### Darstellung von (Di-tert-butylboryl)isopropylamin

Zu einer Lösung von 5,85 g (33,8 mmol)  $tBu_2BNMe_2$  wurde unter Rühren bei RT 2,50 g (42,3 mmol)  $iPrNH_2$  innerhalb von 40 Min. zugetropft. Dabei fand nur eine geringe Gasentwicklung statt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das Lsm. wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand über eine 6 cm lange Vigreuxkolonne destilliert.

Bei 50 °C / 5 Torr gingen 5,4 g einer farblosen Flüssigkeit über, die nach  $^{11}B$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen neben  $tBu_2BN^iPrH$  ca 5 %  $B(NMe_2)_3$  ( $\delta^{11}B$  = 27,6 ppm) enthielt. Durch eine nochmalige Destillation über eine 15 cm lange Vigreuxkolonne konnte die Verunreinigung nahezu vollständig entfernt werden. Im Vakuum geht  $B(NMe_2)_3$  mit  $tBu_2BN^iPrH$  bei 50-54 °C / 7 Torr als Azeotrop im Mischungsverhältnis 1:1 über ( $\delta^{11}B$  = 27,8 ; 45,2 ppm).

$C_{11}H_{26}BN$  (183,15)

ber.: C 72,14 H 14,31 N 7,65

gef.: C 71,88 H 14,18 N 8,89

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}B$ : Tabelle A.1d (S. 13)

$\delta^{13}C$ : Tabelle A.8b (S. 28)

$\delta^{14}N$ : Tabelle A.3d (S. 20)

$\delta^1H$ : Tabelle A.11d (S. 34)

Massenspektrum:

IR-spektroskopische Daten:

183 (2) M

Tabelle A.16b (S. 41)

168 (1) M-43

126 (86) M-57

Versuch A.6:

Darstellung von (Di-tert-butylboryl)phenylamin

Zu einer Lösung von 4,80 g (28,4 mmol)  $tBu_2BNMe_2$  in 15 ml Hexan wurden bei RT unter Rühren 2,60 g (28,4 mmol)  $PhNH_2$  innerhalb von 1,5 Std. zugetropft, dabei wurde eine leichte Gasentwicklung beobachtet.

Nach eintägigem Rühren bei RT hatte laut  $^{11}B$ -NMR-Spektrum alles  $tBu_2BNMe_2$  abreagiert.

Gelöstes Dimethylamin und Lsm. wurden im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde im ÖV mit einer 6 cm langen Vigreuxkolonne destilliert:

Nach einem Vorlauf bei 65-75 °C (0,9 g) ging die Reinsubstanz bei 75 °C als farblose, ölige Flüssigkeit über.

Ausbeute: 4,20 g (19,3 mmol; 68 %)

$C_{14}H_{24}BN$  (217,17)

ber.: C 77,43 H 11,14 N 6,45

gef.: C 78,80 H 9,25 N 6,67

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle A.1d (S. 13)

$\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle A.8b (S. 28)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle A.3d (S. 20)

$\delta^1\text{H}$ : Tabelle A.11d (S. 34)

Massenspektrum:

217 (10) M

160 (46) M-57

IR-spektroskopische Daten:

Tabelle A.16b (S.41)

Versuch A.7a:

Umsetzung von 9-Chloro-9-borafluoren mit Ammoniak

Eine Lösung von 2,54 g (12,8 mmol) 9-Chloro-9-borafluoren in 50 ml Hexan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  vorgelegt. Unter Rühren wurden 0,44 g (25,9 mmol) über KOH hetrocknetes  $\text{NH}_3$  dazukondensiert. Nach langsamem Auftauen und 1 Std. Rühren bei RT wurde unter Verwendung eines Trockeneiskühlers 3 Std. unter Rückfluß erhitzt.

Der ausgefallene Niederschlag wurde abgefrittet, mit Hexan gespült, und unter HV getrocknet.

Ausbeute: 2,82 (12,1 mmol; 94% bezogen auf  $\text{Bf1NH}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  )

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BClN}_2$  (232,52)

ber.: C 61,99 H 6,07 N 12,05

gef.: C 63,07 H 6,53 N 11,69

Spektroskopische Daten nach Versuch A.7b

Versuch A.7b:

Umsetzung von 9-Chloro-9-borafluoren mit Ammoniak und Triethylamin)

Zur gelben Lösung von 2,50 g (12,6 mmol) 9-Chloro-9-borafluoren in 50 ml Hexan wurden unter Rühren bei RT rasch 1,32 g (13,0 mmol) Et<sub>3</sub>N zugetropft. Dabei fiel sofort ein weißer Niederschlag aus.

Durch diese Lösung wurde 20 Min. lang ein NH<sub>3</sub>-Strom (über KOH getrocknet) geleitet. Die Reaktionsmischung erwärmte sich dabei rasch zum Sieden.

Nachdem noch ein Tag bei RT gerührt worden war, wurde der voluminöse Niederschlag abgefrittet, mit Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 2,30 g (9,9 mmol; 79 %)

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>BClN<sub>2</sub> (232,52)

ber.: C 61,99 H 6,07 N 12,05

gef.: C 63,85 H 6,55 N 11,61

NMR-spektroskopische Daten der Versuche A.7a und b:

|                                               |                   |                   |
|-----------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| $\delta^{11}\text{B}$ (d <sub>6</sub> -DMSO): | 0,6 ppm (1060 Hz) | 0,3 ppm (1280 Hz) |
| $\delta^{13}\text{C}$ (d <sub>6</sub> -DMSO): | 148,7    126,3    | 148,7    126,2    |
|                                               | 130,9    118,9    | 130,9    118,9    |
|                                               | 127,9             | 127,9             |
| $\delta^1\text{H}$ (d <sub>6</sub> -DMSO):    | 7,84-7,46 (m)     | 7,87-7,50 (m)     |
|                                               | 7,33-7,02 (m)     | 7,35-7,03 (m)     |

Massenspektrum der Produkte aus Versuch A.7a und b:

|                                    |                |
|------------------------------------|----------------|
| 179 (100) Bfl-NH <sub>2</sub> = M' | 89,5 (10) M'/2 |
| 152 (14)                           | 76 (11) 152/2  |

Versuch A.8:

Darstellung von 9-Amino-9-borafluoren

2,16 g (9,2 mmol) 9-Diethylamino-9-borafluoren wurden in 150 ml Hexan suspendiert, und bei -78 °C vorgelegt. Zu dieser Suspension wurden unter Rühren 0,63 g (36,8 mmol) über KOH getrocknetes NH<sub>3</sub> kondensiert.

Während des Auftauens fiel ein Niederschlag aus. Nach Rühren über Nacht bei RT wurde die Reaktionsmischung 3 Std. unter Verwendung eines Trockeneiskühlers unter Rückfluß erhitzt. Das feste 9-Amino-9-borafluoren wurde abgefrittet, mit Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Es enthielt nach spektroskopischer Untersuchung ca 2 % BflNet<sub>2</sub>.

Ausbeute: 1,71 g

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>BN (179,03)

ber.: C 80,51 H 5,63 N 7,82

gef.: C 79,65 H 6,37 N 7,13

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$  (d<sub>6</sub>-DMSO): 2,4 ppm

$\delta^1\text{H}$  (d<sub>6</sub>-DMSO): 7,70-6,88

Massenspektrum: identisch mit Versuch A.7a und b

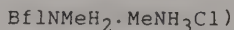
Versuch A.9a:

Umsetzung von 9-Chloro-9-borafluoren mit Methylamin

2,79 g (14,06 mmol) 9-Chloro-9-borafluoren wurden in 60 ml Hexan gelöst und mit einem Eisbad auf ca 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde in die gelbe Lösung über KOH getrocknetes MeNH<sub>2</sub> im Überschuß eingeleitet. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus; die Reaktion verlief exotherm.

Der Feststoff wurde abgefrittet, mit Hexan gespült und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 3,36 g (12,8 mmol; 91 % bezogen auf



Das Produkt ist unlöslich in Hexan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF und Toluol. Mehrstündiges Kochen unter Rückfluß in Toluol bewirkte keine  $\text{MeNH}_3\text{Cl}$ -Abspaltung. Ebenso brachte die Zugabe einer äquimolaren Menge  $\text{Et}_3\text{N}$  keinen Erfolg.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BClN}_2$  (260,57)

ber.: C 64,53 H 6,96 N 10,75

gef.: C 64,40 H 7,03 N 10,48

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle A.19 (S.)

Massenspektrum:

193 (100)  $\text{BflNH}_2 = \text{M}'$  ; 164 (50)  $\text{BflH}$  96,5 (15)  $\text{M}'/2$

Isotopenmuster von  $\text{M}'$ :

|            |   |     |     |     |     |
|------------|---|-----|-----|-----|-----|
| m/e        | : | 195 | 194 | 193 | 192 |
| berechnet: |   | 1   | 15  | 100 | 24  |
| gefunden:  |   | -   | 14  | 100 | 25  |

Versuch A.9b:

#### Darstellung von 9-Methylamino-9borafluoren

Das Produkt aus Versuch A.9a wurde im HV bei einer Ölbadtemperatur von 170 °C sublimiert. Das mutmaßlich abgespaltene  $\text{MeNH}_3\text{Cl}$  wurde in eine Kühlfalle abgezogen, während das Hauptprodukt mittels eines Liebig-Kühlers aufgefangen wurde. Laut Analyse wurde dabei allerdings ein Teil des  $\text{MeNH}_3\text{Cl}$  mitzurückbehalten.

$C_{13}H_{12}BN$  (179,05)

ber.: C 80,88 H 6,27 N 7,26

gef.: C 71,99 H 6,88 N 8,42

Spektroskopische Daten: identisch mit Daten von Versuch  
A.9a

#### Versuch A.10:

#### Umsetzung von 9-Chloro-9-borafluoren mit Lithiummethyllamid

##### a) Darstellung von Lithiummethyllamid

Zu 30 ml gekühltem Hexan ( $-78^{\circ}C$ ) wurden 1,3 g (40,1 mmol)  $MeNH_2$  kondensiert. Unter Rühren wurden dann 7,13 ml (11,2 mmol) einer 1,62 M Lösung von  $tBuLi$  in Pentan zuge-  
tropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei schwach  
braun. Während des Auftauens konnte eine zunehmende Trübung  
beobachtet werden.

Nach 2 Std. wurde 25 Min. unter Rückfluß erhitzt, danach  
Lsm. und alles Flüchtige im Vakuum entfernt (100 Torr /  
 $30^{\circ}C$ ). Man erhielt einen hellbeigen, festen Rückstand.

b) Das Produkt aus a) wurde in 50 ml Hexan suspendiert, und  
unter Rühren zu einer auf  $-18^{\circ}C$  gekühlten Lösung von  
2,22 g (11,2 mmol) 9-Chloro-9-borafluoren in 60 ml Hexan  
getropft. Dabei wurde die ursprünglich gelbe Lösung zu-  
nehmend heller und trübte sich kontinuierlich.

Nach 15 Std. Rühren bei RT wurde der Niederschlag (mI) von  
der nur noch schwach gelben Lösung abgetrennt, und por-  
tionsweise mit insgesamt 150 ml Hexan gewaschen.

Von den vereinigten Filtraten wurde das Lsm. im Vakuum abgezogen, wobei ein schwach gelb gefärbter Feststoff zurückblieb. Er wurde NMR-spektroskopisch untersucht:

$$\begin{aligned}\delta^{11}\text{B} (\text{CH}_2\text{Cl}_2) &= 44,6 \text{ [1]} \quad 28,2 \text{ [1]} \quad 2,6 \text{ [1]} \\ \delta^1\text{H} (\text{CH}_2\text{Cl}_2) &= 7,70 - 7,00 \text{ (m) [8]}: 1,42 \text{ [19]} \\ &\quad 1,16 \quad 1,06 \text{ und } 1,03 \text{ ges [12]} \\ &\quad 0,26 \text{ [0,3]}\end{aligned}$$

Der abgefrittete Niederschlag (mI) wurde mit Toluol versetzt; dabei löste sich der Überwiegende Teil. Das Unlösliche (mII) wurde abgefrittet und gründlich mit Toluol gewaschen.

Von der Toluollösung wurde das Lsm. abgezogen, der zurückgebliebene Feststoff zur Entfernung von evtl. vorhandenem 9-Chloro-9-borafluoren in Hexan suspendiert und erneut abgefrittet und getrocknet.

$$m\text{I} = 1,66 \text{ g} = 39,2 \text{ mmol "LiCl"} (350 \%)$$

$$m\text{II} = 0,51 \text{ g} = 12,0 \text{ mmol "LiCl"} (107 \%)$$

Im  $^1\text{H}$ NMRSpektrum zeigte sich folgendes Bild:

$$\begin{aligned}\delta^1\text{H} (\text{C}_6\text{D}_6) &= 7,74 - 6,75 \text{ (m) [8]} \\ &\quad 4,28 \text{ (d; } J = 5,1 \text{) [0,1]} \\ &\quad 2,66 \text{ (d; } J = 6,4 \text{) [0,2]}\end{aligned}$$

Da insbesondere durch die Integralverhältnisse im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bereits zu erkennen war, daß es sich nicht um das erwartete Produkt handelte, wurden keine weiteren Untersuchungen vorgenommen.

## VERSUCHE ZU KAPITEL B

### Versuch B.1:

#### Darstellung von Diisopropyl(N-lithiomethylamino)boran

50 ml (78,5 mmol) einer 1,57 M Lösung von  $t\text{BuLi}$  in Pentan wurden mit 10 ml Hexan verdünnt, und bis knapp unterhalb des Siedepunktes erwärmt. Dann wurde innerhalb von 45 min unter Rühren eine Lösung von 9,74 g (78,7 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$  zugetropft. Es setzte sofort Gasentwicklung ( $t\text{BuH}$ ) ein, jedoch fiel kein Niederschlag aus. Anschließend wurde noch 2 Std. unter Rückfluß erhitzt.

Die erhaltene Lösung wurde auf 2/3 des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Nach Kühlen mit einem Isopropanol/Trockeneis-Bad fiel das Produkt als farblose Kristallmasse aus. Sie wurde unter Trockeneiskühlung abgefrittet, drei mal mit je 15 ml gekühltem Pentan gewaschen, und im ÖV getrocknet. Dabei wurden 6,33 g (47,6 mmol) farblores, amorphes Pulver erhalten. Die entsprechende Aufarbeitung von Filtrat und Waschflüssigkeit lieferte weitere 1,48 g (11,1 mmol) Produkt.

Gesamtausbeute: 7,81 (58,7 mmol; 75 %)

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{BLiN}$  (132,97)

ber.: C 63,23 H 12,89 N 10,53

gef.: C 53,92 H 11,22 N 12,24

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle B.1 (S. 63)

$\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle B.3 (S. 68)

$\delta^1\text{H}$ : Tabelle B.2 (S. 65)

$\delta^7\text{Li}$ : Tabelle B.4 (S. 70)

Massenspektrum:

127 (11) M

84 (22) M-43

42 (100) HBNMeH

IR-spektroskopische Daten:

Abb. B.3 (S. 72)

#### Versuch B.2:

##### Darstellung von Diisopropyl(N-lithioethylamino)boran

13,2 ml (20,7 mmol) einer 1,57 M Lösung von  $t\text{BuLi}$  in Pentan wurden mit 25 ml Hexan verdünnt und zum Sieden erhitzt. Dazu wurde langsam unter Rühren eine Lösung von 2,92 g (20,7 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{EtH}$  in 20 ml Hexan zugetropft. Nach Zugabe eines Viertels des Amins konnte eine Gasentwicklung ( $t\text{BuH}$ ) beobachtet werden; nach Zugabe von etwa der Hälfte trübte sich die Reaktionslösung.

Nach dem Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluß (2 Std.) wurde das Lsm. im Vakuum vollständig abgezogen. Der honigartige Rückstand wurde in Pentan suspendiert auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Für weitere Umsetzungen wurden aliquote Anteile dieser Suspension verwendet.

#### Versuch B.3:

##### Darstellung von Diisopropyl(N-lithioisopropylamino)boran

19,1 ml einer 1,57 M Lösung von  $t\text{BuLi}$  in Pentan wurden mit 20 ml Hexan verdünnt, und zum Sieden erhitzt. Eine Lösung von 4,65 g (30,0 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  in 20 ml Hexan wurde innerhalb von 30 min unter Rühren zu der siedenden  $t\text{BuLi}$ -Lösung getropft. Nach Zugabe eines Drittels  $i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  begann eine Gasentwicklung einzusetzen. Anschließend wurde noch 2 Std. unter Rückfluß erhitzt.

Die Reaktionsmischung - eine braunorange gefärbte Lösung mit wenig amorphem, beigen Feststoff - wurde im Vakuum auf 2/3 des ursprünglichen Volumens eingeeengt, und mehrere Tage bei  $-18^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Der sich gebildete, kompakte Kristallkuchen wurde unter Kühlung abgefrittet, und dreimal mit je 10 ml Hexan gewaschen. Die nun mehr schwach gelb gefärbten Kristalle wurden mehrmals in Pentan umkristallisiert bis sie farblos waren. Beim Trocknen im ÖV zerfielen sie in ein amorphes Pulver.

Ausbeute: 1,08 g (6,7 mmol; 22 %)

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BLiN}$  (161,02)

ber.: C 67,13 H 13,15 N 8,70

gef.: C 59,50 H 11,98 N 8,29

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle B.1 (S. 63)

$\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle B.3 (S. 68)

$\delta^1\text{H}$ : Tabelle B.2 (S. 65)

$\delta^7\text{Li}$ : Tabelle B.4 (S. 70)

Massenspektrum:

IR-spektroskopische Daten:

154 (27)  $^1\text{Pr}_2\text{BN}^1\text{PrH}$

Abb. B.4 (S. 72)

139 (6) M-15

112 (90) M-43

Versuch B.4:

Umsetzung von Diisopropylboryl(tert-butylamino)boran mit tert-Butyllithium

6,4 ml (10,0 mmol) einer 1,57 M Lösung von  $^t\text{BuLi}$  in Pentan wurde mit 20 ml Pentan verdünnt, und bei einer Ölbadtemperatur von  $80^{\circ}\text{C}$  vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 1,69 g (10,0 mmol)  $^1\text{Pr}_2\text{BN}^t\text{BuH}$  in 10 ml Hexan langsam

zugetropft. Es war keine Gasentwicklung zu beobachten. Nach 2 std. Erhitzen unter Rückfluß wurde die Lösung auf 2/3 ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt, wobei eine weiße Emulsion entstand. Diese ließ sich durch Fritten nicht klären. Aufbewahren bei  $-18^{\circ}\text{C}$  brachte zunächst keine Veränderung. Nach einigen Wochen bildete sich dann ein amorpher Niederschlag, dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jedoch nicht dem erwarteten Produkt entsprach.

$\delta$   $^1\text{H}$  (Toluol) = 3,47 (t) 3,23 (d) 1,57 1,54 (t) 1,44 1,41  
1,33 1,30 1,26 1,06 (t) -0,35

#### Versuch B.5:

#### Darstellung von Diisopropyl(N-lithiophenylamino)boran

15,9 ml (25,0 mmol) einer 1,57 M Lösung von  $t\text{BuLi}$  in Pentan wurden mit 15 ml Hexan verdünnt, und knapp unterhalb des Siedepunktes erwärmt (Badtemperatur  $65^{\circ}\text{C}$ ). Dazu wurde unter Rühren langsam eine Lösung von 4,72 g (25,0 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BNPhH}$  in 20 ml Hexan getropft, wobei sofort eine Gasentwicklung ( $t\text{BuH}$ ) einsetzte. Nach zwei Std. war die Lösung bernsteinfarben und nur sehr schwach trüb. Ein Drittel der Lösung wurde für andere Umsetzungen abgetrennt. Aus der übrigen Lösung wurde versucht, das Produkt zu isolieren:

Durch Lagerung bei  $-18^{\circ}\text{C}$  (auch nach starkem Einengen der Lösung) wurde keine Kristallisation induziert. Nach Entfernen des Lsm. blieb eine braune, zähe Masse zurück. Durch Umkristallisieren aus Pentan wurden farblose Nadeln erhalten, die beim Trocknen im ÖV verwitterten. Das Produkt ist extrem luftempfindlich und wird sehr rasch braun.

Ausbeute: 3,12 g (16,0 mmol; 96 %)

$C_{12}H_{19}BLiN$  (195,04)

ber.: C 73,90 H 9,82 N 7,18

gef.: C 79,70 H 9,51 N 7,69

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}B$ : Tabelle B.1 (S. 63)

$\delta^{13}C$ : Tabelle B.3 (S. 68)

$\delta^1H$ : Tabelle B.2 (S. 65)

$\delta^7Li$ : Tabelle B.4 (S. 70)

IR-spektroskopische Daten:

3390 (w), 3250 (w) und 3050 (m) (CH-Valenzschw. von Ph);

2930 (s), 2880 (s) und 2850 (s) (CH-Valenzschw.);

1585 (s) (C=C Valenzschw. von Ph); 1495 (s), 1480 (s) und

1460 (s) (CH-Deformat.schw.); 770 (s) und 700 (s) ((CH-Deformat.schw. von Ph)

Massenspektrum:

189 (77)  $^iPr_2BNPhH = M$

118 (100)  $MeBNPhH$

146 (97)  $M'-43$

Versuch B.6:

**Di-tert-butyl(N-lithioethylamino)boran**

15,0 ml (23,6 mmol) einer 1,57 M Lösung von  $tBuLi$  in Pentan wurden mit 20 ml Hexan verdünnt und erhitzt (Ölbadtemperatur 60 °C). Unter Rühren wurde eine Lösung von 4,00 g (23,6 mmol)  $tBu_2BNEtH$  in 25 ml Hexan langsam zugetropft. Die nunmehr orange gefärbte Lösung wurde 12 Std. unter Rückfluß erhitzt, bis eine Trübung auftrat.

Das Lsm. wurde vollständig abgezogen, wobei eine zähe, harzartige Masse zurückblieb. Sie wurde in Pentan suspendiert, und auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Für wei-

tere Umsetzungen wurden aliquote Anteile dieser Suspension eingesetzt.

Versuch B.7:

Umsetzung von (Di-tert-butylboryl)isopropylamin mit tert-Butyllithium

10,60 ml (16,6 mmol) einer 1,57 M Lösung von  $t\text{BuLi}$  in Pentan wurden mit 15 ml Hexan verdünnt und zum Sieden erhitzt. Unter Rühren wurde langsam eine Lösung von 10,6 ml (16,6 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  in 25 ml Hexan zugetropft. Es war nahezu keine Gasentwicklung zu beobachten. Durch vierstündiges Erhitzen unter Rückfluß wurde die Lösung bernsteinfarben.

In Versuch C.19 wurde nachgewiesen, daß keine Umsetzung bzw. keine Lithiierung stattgefunden hat.

Versuch B.8:

Umsetzung von Diisopropyl(N-lithioamino)boran mit Dichlorobis(cyclopentadienyl)zirkon

Eine Lösung von 0,62 g (5,2 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  in 40 ml Toluol wurde bei RT vorgelegt und mit 1,52 g (5,2 mmol)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  in fester Form portionsweise versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei sofort gelb; bei Reaktionsende war sie schließlich hellorange. Daneben fiel ein heller Niederschlag aus.

Nach 2 stündigem Rühren zeigte das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum folgendes Bild:

$\delta^{11}\text{B}$  (Toluol) = 58,1 ppm (180 Hz) [7] : 52,1 ppm (breit) [3] ;  
49,3 ppm (75 Hz) [5]

Nach einem Tag Rühren konnte laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Untersuchung keine Änderung festgestellt werden.

Der mittlerweile schwach grün gefärbte Niederschlag (0,23 g = 5,4 mmol "LiCl" = 104 %) wurde abgefrittet, und mehrmals mit Toluol gewaschen.

Vom Filtrat wurde das Lsm. in eine Kühlfalle abgezogen. Die zurückgebliebenen gelben Kristalle wurden unter ÖV getrocknet. Sie wurden zur Reinigung in Pentan suspendiert. Nach Abdekantieren der Waschlösung und mehrmaligem Nachspülen mit Pentan wurde das gelbe Pulver im ÖV getrocknet.

Dieser Feststoff wurde NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = kein Signal

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 6,04 ppm [1] und 5,91 ppm [3]

Ebenso wurden die im ÖV flüchtigen Stoffe, die neben dem Lsm. beim Trocknen der gelben Kristalle in einer Kühlfalle gesammelt wurden, untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  (Toluol) = 58,0 (175 Hz) [1] und 49,1 ppm (65 Hz) [2]

$\delta^1\text{H}$  (Toluol) = 6,04 - 5,02 (m) [3]; 4,91 (breit); 4,21 - 3,98 (m)  
1,27 (breit) [2]; 0,98 (d;  $J = 5$  Hz)  
und 0,91 (d;  $J = 5$  Hz) ges [7]

Von der Waschlösung wurde das Pentan im Vakuum abgezogen, bis neben einigen Kristallen eine zähe Flüssigkeit zurückblieb. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß auch hier keine Auftrennung in einzelne Stoffe erfolgt war:

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 57,4 ; 52,2 und 49,2 ppm

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 6,04-5,92 (m) [3]; 4,91 (breit); 4,21-3,98 ;  
1,27 (breit) [2];

0,98 ( $J = 5,0$  Hz) und 0,91 ppm ( $J = 5,0$  Hz) ges [7]

Versuch B.9:

**Darstellung von (Diisopropylborylmethyl-  
amino)biscyclopentadienyl-chlorozirkon**

Zu einer Lösung von 0,63 g (4,7 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  in 40 ml Toluol wurden 1,38 g (4,7 mmol)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  über ein "Schweinchen" bei RT unter Rühren zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort zitronengelb und wurde langsam trüb. Nach 2 Tagen Rühren bei RT hatte  $i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum abgereagiert.

Der Niederschlag wurde abgefrittet und mehrmals mit Toluol gespült (0,20 g = 4,7 mmol  $\text{LiCl}$  = 100 %). Vom Filtrat wurde das Lsm. im Vakuum abgezogen, bis ein gelber Feststoff zurückblieb. Nach erneutem Lösen in Toluol kristallisierten bei  $-18^\circ\text{C}$  sechseckige Plättchen aus, die beim Trocknen im ÖV zerfielen.

Ausbeute: 0,95 g (2,5 mmol; 53 %)

Schmpkt.: 92-95  $^\circ\text{C}$

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{BClNZr}$

ber.: C 53,33 H 7,11 N 3,66

gef.: C 52,16 H 6,73 N 2,97

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle B.6 (S. 81)

$\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle B.8 (S. 84)

$\delta^1\text{H}$ : Tabelle B.7 (S. 82)

Massenspektrum:

Tabelle B.9 (S)

IR-spektroskopische Daten:

Abb. B.7 (S. 85)

# Versuch B.10:

Umsetzung von Diisopropyl(N-lithiomethylamin)boran mit  
Dichloro-bis(cyclopentadienyl)zirkon im Verhältnis 2:1

Eine Lösung von 0,76 g (5,7 mmol)  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  in 40 ml Toluol wurde bei RT vorgelegt. Unter Rühren wurden langsam 0,83 g (2,8 mmol)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  zugegeben.

Die Reaktionslösung färbte sich sofort zitronengelb und wurde langsam trüb. Nach 2 Tagen Rühren bei RT war die Lösung rotbraun, und es hatte sich ein weißer Niederschlag gebildet. Die Reaktionslösung zeigte  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch folgendes Bild:

|                                  |                  |                                           |     |
|----------------------------------|------------------|-------------------------------------------|-----|
| $\delta^{11}\text{B}$ (Toluol) = | 49,8 ppm (breit) | $^1\text{Pr}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$ | [1] |
|                                  | 47,1 ppm (breit) | $^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$              | [1] |

Auch nach einer Woche Rühren bei RT ergab sich laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum keine Änderung. Nachdem die Reaktionsmischung 4 Std. unter Rückfluß erhitzt worden war, hatte das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 49,8 ppm an Intensität verloren.

Der Niederschlag (0,26 g = 6,1 mmol "LiCl" = 107 %) wurde abgefrittet und mit Toluol gewaschen.

Vom Filtrat wurde das Lsm. im Vakuum abgezogen, bis ein schwarzer Rückstand zurückblieb. Sein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte neben geringen Verunreinigungen überwiegend die Verbindung  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$  :

|                                |                                                     |          |           |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------|----------|-----------|
| $\delta ^1\text{H}$ (Toluol) = | 6,08 [10]                                           | 2,71 [3] | 1,27 [12] |
|                                | und kleinere Signale bei > 1,27 und bei ca 6,08 ppm |          |           |

Versuche, das Produkt durch Destillieren oder Umkristallisieren aus Toluol zu reinigen, scheiterten.

Versuch B.11:

**Darstellung von (Di-tert-butylboryl-amino)biscyclopentadienylchlorozirkon**

Eine Suspension von 0,86 g (5,8 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$  in 25 ml Benzol wurde bei ca 5 °C vorgelegt. 1,71 g (5,8 mmol)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  wurden unter Rühren in fester Form zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei zitronengelb, und es fiel ein heller Niederschlag aus.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ergab:

$\delta^{11}\text{B}$  (Benzol) = 54,1 ppm (290 Hz)  
48,5 ppm (95 Hz)  $t\text{Bu}_2\text{BNH}_2$  (geringfügig)  
 $\delta^1\text{H}$  (Benzol) = 1,10 [18] ( $t\text{Bu}$ ) ; 3,84 [1] (NH)  
und 5,94 ppm [10] (Cp)

Der amorphe Niederschlag wurde abgefrittet, und mit Toluol gewaschen (0,32 g = 7,5 mmol " $\text{LiCl}$ " = 130 %). Vom Filtrat wurde das Lsm. im Vakuum abgezogen, bis ein hellgelber Feststoff zurückblieb. Dieser wurde durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt.

Ausbeute: 1,65 g (4,2 mmol; 72 %)

Schmpkt.: 125-130 °C

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle B.6 (S. 81)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle B.8 (S. 84)  
 $\delta^1\text{H}$ : Tabelle B.7 (S. 82)

IR-spektroskopische Daten:

3160 (w) (NH-Valenzschw.); 2930 (s) und 2850 (s) (CH-Valenzschw.); 1615 (w) (NH-Deform.schw.); 1470, 1435, 1385 und 1359 (CH-Deformat.schw.); 3100 (w), 1435 (m), 1010 (s) und 835 (m) (typ. Cp-Banden)

Massenspektrum:

Tabelle B.9 (S. 87)

Versuch B.12:

**Darstellung von (Di-tert-butylborylmethylaminoamino)-  
biscyclopentadienylchlorozirkon**

1,04 g (6,4 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$  wurden in 25 ml Benzol weitgehend gelöst, und mit einem Eiswasserbad gekühlt. Unter Rühren wurden 1,89 g (6,4 mmol)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich dabei dunkelorange, und es fiel ein heller Niederschlag aus. Nach einem Tag Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  (Toluol) = 66,1 (420 Hz) [8] ; 48,7 (200 Hz) [3] ;  
46,2 (90 Hz) [3] und 35,5 ppm (85 Hz) [4]  
 $\delta^1\text{H}$  (Toluol) = 5,91 [5] 2,98 [1] und 1,05 ppm [9] ( $t\text{Bu}_2\text{BNMeZrCp}_2\text{Cl}$ )  
2,47 1,16 und 0,99 ppm ( $t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$ )  
2,86 ; 2,52 ; 1,31 ; 0,47 ppm

Zur Vervollständigung der Reaktion mußte noch 5 Tage bei RT gerührt werden. Der Niederschlag (0,30 g = 7,08 mmol = 111 % "LiCl") wurde abgefrittet und mit Benzol gewaschen. Das Lsm. wurde im Vakuum abgezogen, bis ein mit brauner Flüssigkeit verunreinigter Feststoff zurückblieb. Er wurde in Hexan aufgeschlämmt, von der rotbraunen Waschflüssigkeit abgefrittet und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1,00 g (2,43 mmol; 38 %)

Schmpkt.: 125-130 °C unter Zersetzung

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{BClNZr}$

ber.: C 55,53 H 7,60 N 3,41

gef.: C 52,14 H 8,54 N 2,70

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle B.6 (S. 81)      $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle B.8 (S. 84)

$\delta^1\text{H}$ : Tabelle B.7 (S. 82)

IR-spektroskopische Daten:

2920 (s) und 2840 (s) (CH-Valenzschw.); 1470 (m),  
1455 (m), 1390 (m) und 1350 (m) (CH-Deformat.schw.);  
3100 (w), 1440 (m), 1010 (s) und 805 (s) (typ. Cp-Banden)

Massenspektrum:

Tabelle B.9 (S. 87)

Versuch B.13:

Umsetzung von Diisopropyl(N-lithioamino)boran mit Dichloro-  
bis(cyclopentadienyl)zirkon

Zu einer Lösung von 0,62 g (5,2 mmol)  $^1\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  in 40 ml Toluol wurde unter Rühren portionsweise 1,52 g (5,2 mmol)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  in fester Form zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort gelb; mit fortschreitender Zugabe von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  wurde sie schließlich hellorange. Es fiel ein Niederschlag aus. Nach 2 Std. wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  (Toluol) = 58,1 (180 Hz) [71] ( $^1\text{Pr}_2\text{BNHB}^1\text{Pr}_2$ ) ; 52,1 (breit) [3]  
( $^1\text{Pr}_2\text{BNHZrCp}_2\text{Cl}$ ) und 49,3 ppm (75 Hz) [5] ( $^1\text{Pr}_2\text{BNH}_2$ )

Der schwach grüne Niederschlag (0,23 g = 5,4 mmol = 104 % "LiCl") wurde abgefrittet und sorgfältig mit Toluol gewaschen. Vom Filtrat wurde alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Die zurückgebliebenen gelben Kristalle wurden zur Reinigung mehrmals mit Pentan digeriert. Sie erwiesen sich

als  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  und einer weiteren Substanz, die den Cp-Rest, aber kein Bor enthielt:

$$\delta^1\text{H} (\text{C}_6\text{D}_6) = 6,04 \text{ ppm } [11]; 5,91 \text{ ppm } [31] (\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2)$$

Die flüchtigen Substanzen des Filtrats, die in einer Kühlfalle gesammelt worden waren, wurden ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht:

$$\delta^{11}\text{B} (\text{Toluol}) = 58,0 (175 \text{ Hz}) [11] (^1\text{Pr}_2\text{BNHB}^1\text{Pr}_2) \text{ und} \\ 49,1 \text{ ppm } (65 \text{ Hz}) [21] (^1\text{Pr}_2\text{BNH}_2)$$

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reinigungslösung der gelben Kristalle (nach Entfernen der Lsm. und erneutem Lösen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zeigte zusätzlich zu diesen beiden Komponenten noch eine Substanz mit der Verschiebung  $\delta^{11}\text{B} = 52,2 \text{ ppm}$  an. Das dazugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergab folgende Signale:

$$\delta^1\text{H} (\text{C}_6\text{D}_6) = 6,04-5,92 (\text{m}) [31]; 4,91 (\text{breit}); 4,21-3,98 (\text{m}); \\ 1,27 (\text{breit}) [21]; 0,99 (\text{d}; J = 5,0 \text{ Hz}) [3,51] \text{ und} \\ 0,92 \text{ ppm } (\text{d}; J = 5,0 \text{ Hz}) [3,51]$$

#### Versuch B.14:

Umsetzung von N-Lithio(9-borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl)amin mit Dichloro-bis(cyclopentadienyl)zirkon

0,89 g (6,2 mmol)  $\text{BNHLi}$  wurden in 40 ml Toluol gelöst. Unter Rühren fügte man 1,81 g (6,2 mmol)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  kontinuierlich in fester Form zu der Lösung, die sich zunächst gelb, dann orange färbte, bis sie nach einem Tag Rühren schließlich bernsteinfarben war. Daneben fiel ein heller Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch untersucht:

$$\delta^{11}\text{B} (\text{Toluol}) = 60,8 (240 \text{ Hz}) [101] \quad \text{BNHB} : 54,0 (\text{breit}) [0,51] \\ \text{BNHZrCp}_2\text{Cl}; 50,7 (\text{breit}) [0,51] \quad \text{BNLi}_2 \text{ und} \\ -1,7 \text{ ppm } (110 \text{ Hz}) [171] \quad (\text{BNH}_2)_2$$

Der gelblich braune, teilweise gelatineartige Niederschlag (0,47 g = 11,1 mmol = 179 % "LiCl") wurde abgefrittet, und mit Toluol gewaschen .

Das Filtrat wurde bis auf wenige ml eingeeengt, bis braun verunreinigte Kristalle ausfielen. Sie wurden abgefrittet, und in Pentan digeriert, wobei die Kristalle zu einem gelben Pulver zerfielen, und auch aus dem Filtrat ein gelbes Pulver ausfiel. Filtrat und bereits abgefrittetes Pulver wurden wieder vereinigt, über Nacht gerührt, bis eine gleichmäßige Suspension entstanden war. Dann wurde der Niederschlag erneut abgefrittet und gewaschen (1,03 g).

Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab folgende Signale:

$$\delta^{11}\text{B} (\text{C}_6\text{D}_6) = -1,7 \text{ ppm (115 Hz)}$$

$$\delta^1\text{H} (\text{C}_6\text{D}_6) = 6,10 \text{ [2]} ; 6,00 \text{ [2]} ; 5,90 \text{ [1]} \text{ und } 1,81\text{-}0,46 \text{ [8]} \text{ ppm}$$

Vom Filtrat wurden die Lsm. abgezogen, bis neben gelben Kristallen eine zähe Flüssigkeit zurückblieb. Dieser Rückstand wurde ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht:

$$\delta^{11}\text{B} (\text{C}_6\text{D}_6) = -1,6 \text{ ppm}$$

$$\delta^1\text{H} (\text{C}_6\text{D}_6) = 7,07 \quad 6,01\text{-}5,95 \text{ (m)} \quad 4,26 \text{ (d; } J = 5,4 \text{ Hz) ges [1];}$$

2,11 1,86 1,55 1,45 1,26 1,06 0,91 und

0,84 ges [1]; 0,45 und 0,24 ges [1]

Versuch B.15:

Umsetzung von Diisopropyl(N-lithiomethylamino)boran mit  
Dichloro-bis(cyclopentadienyl)titan

Eine Lösung von 0,73 g (5,5 mmol)  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  in 40 ml Toluol wurde bei RT vorgelegt, und unter Rühren 1,37 g (5,5 mmol)  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  in fester Form portionsweise zugegeben. Mit zunehmender  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ -Zugabe änderte sich dabei die Farbe

der Lösung von gelb über orange nach grün bis sie schließlich schwarz war (neben nicht abreagiertem  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ).

Nach einem Tag Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  (Toluol) = 47,6 (80 Hz) [1] und 6,5 ppm (55 Hz) [2]

$\delta^1\text{H}$  (Toluol) = 2,33 [w]; 2,47 [m]; 2,00 [m]; 1,83 [w]; 1,59 [w];  
1,25 [w] und 1,10 [s] ppm

Der Niederschlag wurde abgefrittet, und sehr sorgfältig mit Toluol gewaschen, bis ein mit roten Spuren verunreinigtes graues Pulver zurückblieb (0,31 g = 7,3 mmol = 132 % "LiCl"). Durch Flammen- und Silbernitratprobe wurde nachgewiesen, daß der Niederschlag LiCl enthält.

Vom Filtrat wurde bei 30 °C / 25-30 Torr das Lsm. und alle flüchtigen Anteile in eine Kühlfalle abgezogen, bis ein schwarzer Feststoff zurückblieb. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des flüchtigen Anteils weist auf zwei borhaltige Substanzen hin:

$\delta^{11}\text{B}$  (Toluol) = 53,7 (150 Hz) und 47,0 ppm (85 Hz)

Die Verbindung, die dem Signal von 53,7 ppm zu Grunde liegt, erwies sich bei der anschließenden Destillation als thermisch instabil. Die Fraktion bei 45 °C / 88 Torr - 48 °C / 80 Torr war laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum reines Toluol, der Rückstand wurde, in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 47,4 ppm (70 Hz) [3] :

33,1 31,0 17,9 und 6,2 ppm ges [1]

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 2,40 (d) und 1.29-0,85 ppm (überlagerte Signale)

Beim erneuten Lösen des schwarzen Feststoffs (1,8 g; in Pentan unlöslich) in Toluol fiel ein gelbgrüner Niederschlag aus, der abgefrittet wurde. Durch Zufügen von weni-

gen ml Pentan zur Toluollösung konnten erneut schwarze Kristalle erhalten werden, die in  $d_8$ -Toluol (relativ schlecht löslich) NMR-spektroskopisch untersucht wurden:

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR kein Signal

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $d_8$ -Toluol) = 6,5 - 5,95 ; 2,10 (d) ; 0,92 und 0,26 ppm (Borazin)

Versuch B.16:

Umsetzung von Diisopropyl(N-lithiomethylamino)boran mit Titan-tetrachlorid

0,66 g (5,0 mmol)  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  wurden in 30 ml Hexan gelöst vorgelegt, und eine Lösung von 0,95 g (5,0 mmol)  $\text{TiCl}_4$  in 15 ml Hexan unter Rühren langsam zugetropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei allmählich dunkel.

Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte danach drei Signale:

$\delta^{11}\text{B}$  (Hexan) = 78,7 [1] 59,8 [1] und 52,4 [1] ppm

Der dunkle Niederschlag wurde abgefrittet, und mit Hexan gründlich gewaschen. Nach dem Abziehen des Lsm. und aller flüchtigen Anteile vom Filtrat zeigte der braune, viskose Rückstand (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) die gleichen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale wie die Lösung.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) waren die Signale für  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeB}^i\text{Pr}_2$  (2,53 und 1,02 ppm (d)) neben folgenden weiteren Signalen zu erkennen:

$\delta$   $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 3,44 : 2,87 : 1,46 : 1,08 : 0,90 (d;  $J = 5,4$  Hz)

Aus dem abgefritteten dunklen Feststoff wurden mit Toluol noch einige Produkte eluiert, die nach dem Abziehen des Lsm. NMR-spektroskopisch untersucht wurden:

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 62,3 (230 Hz) ; 51,6 (215 Hz) ; 47,5 (125 Hz) und  
37,2 ppm (190 Hz)

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 2,11 ; 1,20 ; 1,09 ; 0,97 ; 0,91 und 0,89 ppm

Eine destillative Auftrennung war auf Grund der Schwerflüchtigkeit der verschiedenen Verbindungen nicht möglich.

Versuch B.17:

Umsetzung von Diisopropyl(N-lithiomethylamino)boran mit  
Bis(triphenylphosphan)dichloroplatin

Eine Lösung von 0,48 g (3,6 mmol)  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  in 40 ml Toluol wurde bei  $-18^\circ\text{C}$  vorgelegt und mit 2,85 g (3,6 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  portionsweise in kleinen Anteilen versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei erst gelb, wurde dann braun und schließlich tiefrot. Daneben fiel ein heller Niederschlag aus.

Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  (Toluol) = 47,4 (65 Hz) [3] und 6,2 ppm (65 Hz) [2]

$\delta^{31}\text{P}$  (Toluol) = 42,4 ; 16,6 (d;  $J = 17$  Hz) und 10,3 ppm (d;  $J = 17$  Hz)

Der Niederschlag (1,57 g = 37,0 mmol = 1030 % "LiCl") wurde abgefrittet und mit Toluol gewaschen. Da offensichtlich ein großer Teil des  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$  noch nicht abreagiert hatte, wurden Niederschlag und Filtrat wieder vereinigt, und 2,5 Std. unter Rückfluß erhitzt.

Danach zeigte das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung Signale bei:

$\delta^{11}\text{B}$  (Toluol) = 54,1 (80 Hz) 52,7 und 49,3 ppm ges [3]  
47,5 ppm (80 Hz) [2]

Der Niederschlag wurde erneut abgetrennt (1,47 g), und vom Filtrat das Lsm. sowie alles Flüchtige entfernt, bis ein

roter, zäher Rückstand übrig blieb. Dieser wurde mit 20 ml Pentan versetzt und 12 Std. bei RT gerührt; danach lag eine dunkelorange Suspension vor.

Der orange gefärbte feste Stoff wurde abgetrennt; und vom kräftig orangen Filtrat wurde das Lsm. im Vakuum abgezogen, bis eine mit orangem Feststoff verunreinigte hochviskose Flüssigkeit zurückblieb (0,20 g). Dieser Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 53,5 ppm (240 Hz) ; sowie bei 30-1 ppm Vielzahl breiter Signale  
 $\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 4,29 : 4,23 : 2,11 ppm [1]  
1,33 1,20 1,04 0,91 0,84 und 0,24 ppm ges [14]

#### Versuch B.18:

Umsetzung von Diisopropyl(N-lithiomethylamino)boran mit Kupfer(I)chlorid

0,62 g (4,7 mmol)  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  wurden in 40 ml Toluol gelöst und mit Alufolie lichtgeschützt vorgelegt. 0,46 g (4,7 mmol)  $\text{CuCl}$  wurden unter Rühren langsam portionsweise zugegeben; dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach einem Tag Rühren bei RT hatte das  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum noch nicht vollständig abreagiert. Nach drei Tagen Rühren wurde in der Reaktionslösung neben dem Hauptprodukt ( $\delta^{11}\text{B}$  = 52,7 ppm;  $h_{1/2}$  = 780 Hz) ein geringer Anteil an  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$  (46,9 ppm;  $h_{1/2}$  = 110 Hz) festgestellt. Der Niederschlag wurde abgefrittet, und mit Toluol gewaschen (0,20 g = 4,7 mmol = 100 % " $\text{LiCl}$ "). Das Filtrat zeigte sehr große Lichtempfindlichkeit, indem an kurzfristig nicht abgedeckten Stellen sofort eine Braunfärbung auftrat. Die Lösung wurde auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein-

geengt, und bei  $-18^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt, ohne daß Kristalle ausfielen. Daher wurde das Lsm. vollständig abgezogen, bis ein farbloser Feststoff mit grauen Verunreinigungen übrig blieb.

Ausbeute: 0,58 g (3,1 mmol; 65 %)

Das Produkt ist so lichtempfindlich, daß beim Abfüllen in NMR-Röhrchen sofort rotbraune Verunreinigungen an der Glaswand auftreten (mutmaßlich elementares Kupfer).

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle B.10 (S. 91)

Versuch B.19:

Umsetzung von Diisopropyl(N-lithiomethylamino)boran mit Quecksilber(II)chlorid

0,63 g (4,7 mmol)  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  wurden in 20 ml Toluol gelöst. Bei RT wurden unter Rühren 0,65 g (2,35 mmol)  $\text{HgCl}_2$  in fester Form zugegeben. Nach einem Tag Rühren bei RT war im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum neben unverbrauchtem  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  (46,9 ppm) ein Signal mit  $\delta^{11}\text{B} = 52\text{ ppm}$  zu erkennen.  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  reagierte erst nach mehreren Tagen ab, wobei sich allerdings ca 50 %  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeH}$  bildeten.

Das Lsm. und alles Flüchtige wurden im Vakuum abgezogen, bis ein farbloser Feststoff zurückblieb. Das Produkt ist extrem lichtempfindlich; insbesondere bei länger pulsierenden NMR-Messungen scheidet sich an der Glaswand elementares Kupfer ab.

Ausbeute: 0,36 g (1,1 mmol; 47 %).

Versuch B.20:

Umsetzung von Diisopropyl(N-lithioamino)boran mit Silicium-tetrachlorid

Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde eine Suspension von 0,54 g (4,5 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  vorgelegt, und unter Rühren langsam eine Lösung von 0,77 g (4,5 mmol)  $\text{SiCl}_4$  zugetropft. Es fiel sofort ein voluminöser Niederschlag aus.

In der Reaktionslösung wurden  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch zwei borhaltige Substanzen nachgewiesen:  $\delta^{11}\text{B} = 58,5\text{ ppm}$  [2] und  $49,9\text{ ppm}$  [1]

Der Feststoff wurde abgefrittet, und mit Pentan gewaschen (0,19 g = 100 % "LiCl"). Vom Filtrat wurde das Lsm. im Vakuum entfernt, bis eine schwach gelbe Flüssigkeit zurückblieb (0,9 g). Ein destillativer Trennungsversuch (ca  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  / Öv) führte lediglich zur Zersetzung (zusätzliche Bildung einer Substanz mit  $\delta^{11}\text{B} = 51,5\text{ ppm}$ )

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle B.11 (S. 93)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle B.11 (S. 93)

$\delta^1\text{H}$ : Tabelle B.11 (S. 93)

Versuch B.21:

Umsetzung von Diisopropyl(N-lithiomethylamino)boran mit Siliciumtetrachlorid

Eine Suspension von 0,77 g (5,8 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  in 15 ml Hexan wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 1,19 g (7,0 mmol)  $\text{SiCl}_4$  in 10 ml Pentan zuge- tropft. Nach einem Tag Rühren bei RT trat eine schwach gelbe Färbung auf.

Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht:  $\delta^{11}\text{B} = 60,0$  (Schulter) 56,6 und 47,9 ppm

Nach Abtrennen des Niederschlages wurde das Lsm. und alles Flüchtige im Vakuum abgezogen. Durch Kühlen mit einem Iso-propanol/Trockeneis-Bad entstand ein weißer Feststoff, der isoliert wurde.

NMR-spektroskopische Daten: Seite 93

Versuch B.22:

Umsetzung von Ditertbutyl(lithioamino)boran mit Siliciumtetrachlorid

0,78 g (5,3 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$  wurden in 20 ml Pentan suspendiert, und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 0,9 g (5,3 mmol)  $\text{SiCl}_4$  zugetropft; dabei fiel sofort ein voluminöser Niederschlag aus.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigte zwei borhaltige Verbindungen an:  $\delta^{11}\text{B} = 55,4$  ppm [5] und 49,3 ppm [3]

Der Feststoff wurde abgefrittet und mit Pentan gespült. Von den vereinigten Filtraten wurde das Lsm. im Vakuum abgezogen, bis ein schwach gelbes Öl zurückblieb (1,10 g). Eine Trennung der beiden Verbindungen durch Destillation war nicht möglich.

NMR-spektroskopische Daten: Seite 94

## VERSUCHE ZU KAPITEL C

Da insbesondere Diborylamine mit tert-Butylgruppen thermisch sehr empfindlich sind (u.a. unterliegen die Reste einer Isomerisierung), und alle Diborylamine durch schonendes Abziehen von Verunreinigungen im Vakuum sauber erhalten werden konnten, wurde grundsätzlich auf eine Destillation verzichtet. Bei ersten Destillationsversuchen zersetzte sich z.B.  $t\text{Bu}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$  bereits bei einer Ölbadtemperatur von 45 °C im ÖV.

### Versuch C.1:

#### Darstellung von (Diethylboryl)(diisopropylboryl)amin

Zu einer Suspension von 0,94 g (7,9 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  in 25 ml Pentan wurde bei -78 °C unter Rühren eine Lösung von 0,83 g (7,9 mmol)  $\text{Et}_2\text{BCl}$  in 25 ml Pentan zugetropft. Anschließend wurde noch eine Nacht bei RT gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 2/3 des ursprünglichen Volumens eingeeengt, der Niederschlag abgefrittet und mehrmals mit Pentan gewaschen. Lsm. und die flüchtigen Anteile wurden im ÖV abgezogen, bis ein farbloses Öl zurückblieb.

Ausbeute: 1,24 g (6,9 mmol; 88 %)

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}$  (180,94)

ber.: C 66,38 H 13,93 N 7,74

gef.: C 66,02 H 11,50 N 7,61

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8a (S.131)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10a (S.143)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9a (S.131)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11a (S.145)

IR-spektroskopische Daten:

3460 (w) (NH-Valenzschw.); 2950 (s) und 2870 (s) (CH-Valenzschw.); 1610 (w) (NH-Deform.); 1465 (s), 1435 (s), 1380 (m) und 1340 (s) (CH-Deform.)

Massenspektrum:

Tabelle C.12a (S. 155)

Versuch C.2:

Darstellung von (9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)(diisopropylboryl)amin

Zu einer Suspension von 1,19 g (10,0 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  in 20 ml Pentan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 1,52 g (10,0 mmol) 9-BBNOMe in 20 ml Pentan zugetropft. Nach 24 Std. Rühren bei RT wurde Unlösliches abgefrittet und der Feststoff mit Pentan gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeiten wurden vereinigt, und im Vakuum das Lsm. sowie flüchtige Nebenprodukte ( $i\text{Pr}_2\text{BNH}_2$ ,  $\delta^{11}\text{B} = 48,6 \text{ ppm}$ ) entfernt.

Es blieben 2,00 g ( 5,6 mmol; 86 %) einer farblosen Flüssigkeit zurück.

Bei längerem Stehenlassen bildete sich in der Flüssigkeit ein farbloser Festkörper. Er wurde aus Pentan umkristallisiert, und sowohl NMR-spektroskopisch als auch MS-mäßig als  $[\text{B}]_2\text{NH}$  identifiziert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}$  (233,02)

ber.: C 72,17 H 12,54 N 6,01

gef.: C 70,89 H 9,05 N 5,85

NMR-spektroskopische Daten von  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}$  :

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8a (S.131)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10a (S.143)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9a (S.131)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11a (S.145)

IR-spektroskopische Daten  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}$  :

3340 (w) (NH-Valenzschw.); 2940 (s), 2880 (s), 2860 (s)  
und 2840 (s) (CH-Valenzschw.); 1485 (s), 1465 (s) und 1425  
(s) (CH-Deform.)

Massenspektrum von  ${}^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{H})\text{B}$  :

257 (100) M'; 233 (3) M; 190 (18) M-43

NMR-spektroskopische Daten von  $\text{BN}(\text{H})\text{B}$  :

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 60,0 ppm (250 Hz)

$\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 34,0 (C2) und 23,7 /C3)

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 5,53 (NH) [1]; 1,88 (m) ( $\text{C}^1\text{H}/\text{C}^2\text{H}_2$ ) [20];  
1,47 (m) ( $\text{C}^3\text{H}_2$ ) [8]

Massenspektrum von  $\text{BN}(\text{H})\text{B}$  :

257 (100) M'

Versuch C.3:

Darstellung von 9-Borafluoren-9-yl-(diisopropylboryl)amin

Zu einer Suspension von 0,92 g (7,7 mmol)  ${}^i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  in 10 ml Pentan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam eine Lösung von 1,53 g (7,7 mmol) 9-Chlor-9-borafluoren in 25 ml Pentan unter Rühren zugetropft. Nach 2 Tagen Rühren bei RT hatte laut  ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum die Ausgangssubstanz  ${}^i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  vollständig abreagiert. Das Unlösliche wurde abgefrittet und mit Pentan gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden

vereinigt; und im ÖV alles Flüchtige entfernt, bis ein hellgelber Brei zurückblieb.

Ausbeute: 0,73 g (2,6 mmol; 34 %)

Durch Umkristallisieren in Pentan wurden gelbe Kristalle erhalten, die laut Massenspektrum jedoch 2 Borafluoren-Gruppen je Molekül enthalten ( BflN(H)Bfl oder BflN(Me)Bfl )

$C_{18}H_{23}B_2N$  (275,01)

ber.: C 78,61 H 8,43

gef.: C 81,55 H 5,62

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}B$ : Tabelle C.8a (S.131)       $\delta^{13}C$ : Tabelle C.10a (S.143)

$\delta^{14}N$ : Tabelle C.9a (S.131)       $\delta^1H$ : Tabelle C.11a (S.145)

IR-spektroskopische Daten:

3340 (m) (NH-Valenzschw.); 3040 (m) (CH-Valenzschw. von Bfl); 2980 (w), 2920 (m) und 2860 (m) (CH-Valenzschw.); 1600 (s) und 1590 (w) (C=C Valenzschw, von Bfl); 1500 (w), 1480 (s), 1475 (s), 1445 (m) und 1435 (s) (CH-Deform.); 770 (w) und 730 (s) (CH-Deform. von Bfl)

Massenspektrum von umkristallisierter Substanz:

355 (25) BflN(Me)Bfl; 341 (87) BflN(H)Bfl; 179 (100)

BflNH<sub>2</sub>

Versuch C.4:

Darstellung von (Diethylboryl)(diisopropylboryl)methylamin

1,08 g (8,1 mmol)  $^1\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  wurden in 25 ml Pentan suspendiert und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurde langsam eine Lösung von 0,85 g (8,1 mmol)  $\text{Et}_2\text{BCl}$  in 15 ml Pentan zugetropft. Nach dem Auftauen wurde noch eine Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingeengt, der Niederschlag abgefrittet und mit Pentan gewaschen. Von den vereinigten Filtraten wurde das Lsm. und alle flüchtigen Anteile im ÖV abgezogen. Es blieb ein farbloses Öl zurück.

Ausbeute: 1,39 g (7,2 mmol; 89 %)

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{N}$  (194,97)

ber.: C 67,77 H 13,96 N 7,18

gef.: C 67,05 H 13,79 N 7,02

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8b (S.133)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10b (S.143)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9b (S.131)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11b (S.145)

IR-spektroskopische Daten:

2950 (s) und 2870 (s) (CH-Valenzschw.); 1465 (m), 1380 (m) und 1340 (m) (CH-Deform.)

Massenspektrum:

Tabelle C.12a (S.155)

## Versuch C.5

### Darstellung von Bis(diisopropylboryl)methylamin

1,00 g (7,5 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  wurde in 25 ml Pentan suspendiert und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Unter Rühren wurde langsam eine Lösung von 0,96 g (7,5 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BOMe}$  in 15 ml Pentan zugetropft. Nach zwei Tagen Rühren bei RT wurde die Reaktionsmischung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Unlösliches wurde abgefrittet und mit Pentan gewaschen. Von den vereinigten Filtraten wurde das Lsm. und Leichtflüchtiges im Vakuum entfernt, bis eine farblose Flüssigkeit zurückblieb.

Ausbeute: 1,25 g (5,6 mmol; 75 %)

$\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{N}$  (223.02)

ber.: C 70,01 H 14,01 N 6,28

gef.: C 69,43 H 13,68 N 6,47

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8b (S.133)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10b (S.143)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9b (S.131)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11b (S.145)

IR-spektroskopische Daten:

2940 (s), 2890 (s) und 2870 (s) (CH-Valenzschw.); 1465 (s)  
(CH-Deform.)

Massenspektrum:

233 (1) M; 180 (40)  $\text{M}-^1\text{Pr}$

Versuch C.6a:

**Darstellung von (9-Borafluoren-9-yl)(diisopropylboryl)-methylamin**

Zu einer Suspension von 0,91 g (6,6 mmol)  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeLi}$  in 30 ml Pentan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  die intensiv gelbe Lösung von 1,30 g (6,5 mmol) 9-Chlor-9-borafluoren in 30 ml Pentan innerhalb von 40 min unter Rühren zugetropft. Während des Auftauens hellte die Farbe der Lösung zunehmend auf. Nach eintägigem Rühren bei RT wurde der Niederschlag abgefrittet und mit Pentan gewaschen. Die Lösung wurde stark eingeeengt. Bei Kühlung mit Trockeneis bildeten sich Kristalle, die jedoch bei RT sofort zerflossen, sodaß sie auf diese Weise nicht isoliert werden konnten. Auch mehrfaches Umkristallisieren brachte zunächst keinen Erfolg. Nach mehreren Monaten Lagerung bei  $-18^\circ\text{C}$  bildeten sich schließlich schwach gelbe Kristalle, die abgefrittet und im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 1,15 g (4,0 mmol; 62 %)

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}$  (289,04)

ber.: C 78,96 H 8,72

gef.: C 76,52 H 5,55

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8b (S.133)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10b (S.143)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9b (S.131)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11b (S.145)

IR-spektroskopische Daten:

3050 (m) (CH-Valenzschw. von Bfl); 2940 (s), 2920 (s) und 2860 (s); 1600 (s), 1590 (m) und 1570 (w) (C=C Valenzschw. von Bfl); 1480 (s), 1460 (s) und 1430 (s) (CH-Deform.); 765 (m) und 730 (s) (CH-Deform. von Bfl)

Massenspektrum:

193 (100) BflNMeH; 163 (61) Bfl

Versuch C.6b:

Analog zu Versuch C.6a wurden 0,80 g (6,0 mmol)  $i\text{-Pr}_2\text{BNMeLi}$ , gelöst in 25 ml Toluol, mit 1,19 g (6,0 mmol) 9-Chlor-9-borafluoren, gelöst in 15 ml Toluol, umgesetzt. Nach Rühren bei RT wurde zusätzlich zu den Signalen bei 64,4 ppm (500 Hz) und 46,5 ppm (320 Hz) ein weiteres Signal bei 58,6 ppm (240 Hz) im Verhältnis von 5:5:1  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch in der Reaktionsmischung festgestellt.

Ca 1/10 der Reaktionslösung wurde vom Niederschlag abpipettiert, und Lsm. sowie flüchtige Anteile im Vakuum unter Erwärmen auf ca 40 °C entfernt. Der gelbe, honigartige Rückstand wurde  $^{11}\text{B}$ -und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht:

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) waren neben den Signalen des Diborylamins (65,4 ppm und 47,4 ppm) noch Peaks bei 59,2 und 51,4 ppm in etwa gleichen Anteilen zu finden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum traten zusätzlich zu den Signalen für das Diborylamin (7,49 7,00; 3,05 und 1,05 (d)  $J=7,1$  Hz) Signale bei 7 ppm sowie bei 2,51 und 2,12 ppm auf. Intensitätsmäßig betrugen die Signale 2,51 und 2,12 ppm 20 bzw. 40 % des Signals bei 3,05 ( $\text{NCH}_3$ ).

Die restliche Reaktionsmischung wurde 3 Std. unter Rückfluß erhitzt, danach der Niederschlag abgefrittet, und alles Flüchtige im ÖV abgezogen. Es blieb 1 g einer halbfesten, gelben Masse zurück.

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 65,2 [1] (Diborylamin): 59,0 (300 Hz) [2];  
51,6 (260 Hz) [4]; 47,5 (Diborylamin) [1]

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 7,50 -6,70 (m) (Diborylamin und ?); 3,41 [11];  
3,03 [3] (Diborylamin); 2,50 [11]; 1,25 -1,10 (m);  
1,05 (d;  $J=7,1$  Hz) [12] (Diborylamin); 0,98 und  
0,92 ges. [6]

Bei den Verunreinigungen handelt es sich vermutlich um  
 $\text{BflN}(\text{Me})\text{Bfl}$ , sowie  $^i\text{Pr}_2\text{BN}(\text{Me})\text{B}^i\text{Pr}_2$  und evtl.  $^i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$ .

Versuch C.7:

Darstellung von (9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)(diisopropyl-  
boryl)methylamin

0,48 g (3,6 mmol)  $^i\text{Pr}_2\text{BNHLi}$  wurden in 35 ml Pentan suspen-  
diert und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde langsam eine  
Lösung von 0,55 g  $\text{MeOB} \triangleleft$  in 15 ml Pentan zugetropft. Nach  
24 Std. Rühren bei RT wurde vom Niederschlag ( $\text{LiOMe}$ ) abge-  
frittet, und das Lsm. im Vakuum entfernt. Es blieb ein  
farbloses Öl zurück.

Ausbeute: 0,77 g (3,1 mmol; 87 %)

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{N}$  (247,04)

ber.: C 72,93 H 12,65 N 5,67

gef.: C 72,18 H 12,14 N 5,63

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8b (S.133)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10b (S.143)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9b (S.131)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11b (S.145)

IR-spektroskopische Daten:

2950 (s), 2910 (s), 2880 (m), 2860 (m) und 2840 (s) (CH-  
Valenzschw.);

1485 (m)<sup>-</sup>, 1465 (w), 1445 (w) und 1390 (s) (CH-Deform.)

Massenspektrum:

204 M-<sup>i</sup>Pr

Versuch C.8:

Darstellung von (Di-tert-butylboryl)(diethylboryl)amin

Zu einer -78 °C kalten Suspension von 0,61 g (4,1 mmol) <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>BNHLi in 35 ml Pentan wurde unter Rühren eine Lösung von 0,42 g (4,1 mmol) Et<sub>2</sub>BCl in 20 ml Pentan getropft. Nach 24 Std. Rühren bei RT wurde vom Unlöslichen abgefrittet, und bei 80 Torr alles Flüchtige vom Filtrat entfernt. Das Produkt blieb als blaßgelbes Öl zurück.

Ausbeute: 0,75 g (3,6 mmol; 88 %)

C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>B<sub>2</sub>N (208,99)

ber.: C 68,96 H 13,99 N 6,70

gef.: C 68,90 H 13,66 N 6,33

NMR-spektroskopische Daten:

δ<sup>11</sup>B: Tabelle C.8c (S.135)      δ<sup>13</sup>C: Tabelle C.10c (S.146)

δ<sup>14</sup>N: Tabelle C.9c (S.135)      δ<sup>1</sup>H: Tabelle C.11c (S.147)

IR-spektroskopische Daten:

3340 (m) (NH-Valenzschw.); 2950 (s), 2930 (s) und 2860 (s)  
(CH-Deform.); 1615 (s) (NH-Deform.);  
1480 (s), 1460 (s), 1440 (s) und 1395 (s) (CH-Deform.);  
560 (s)

Massenspektrum:

Tabelle C.12b (S.156)

Versuch C.9:

Darstellung von (Di-tert-butylboryl)(diphenylboryl)amin

Zu einer Suspension von 0,80 g (5,4 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$  in 40 ml Pentan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1,32 g (5,4 mmol)  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  in 15 ml Pentan langsam zugetropft. Nach 24 Std. Rühren bei RT wurde vom Feststoff abgefrittet, und das Lsm. bei 70 Torr abgezogen. Es blieb zunächst ein schwach gelbes, zähflüssiges Öl zurück, das nach einigen Tagen Lagerung bei  $-18^\circ\text{C}$  eine wachsartige Konsistenz annahm. Beim Versuch das Rohprodukt umzukristallisieren, trat Zersetzung ein.

Ausbeute: 1,17 g (3,8 mmol; 71 %)

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}$  (305,08)

ber.: C 78,74 H 9,58 N 4,59

gef.: C 74,18 H 8,82 N 4,58

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8c (S.135)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10c (S.146)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9c (S.135)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11c (S.147)

IR-spektroskopische Daten:

3340 (m) (NH-Valenzschw.); 3070 (m), 3050 (m) und 3010 (m) (CH-Valenzschw. von Ph); 2940 (s) und 2860 (s) (CH-Valenzschw.);

2940 (s) und 2860 (s) (CH-Valenzschw.); 1595 (s) (NH-Valenzschw.); 1475 (s), 1435 (s) und 1400 (s) (CH-Valenzschw.); 750 (m) und 700 (s) (CH-Deform. von Ph)

Versuch C.10:

Darstellung von (9-Borafluoren-9-yl)(di-tert-butylboryl)-amin

Zu einer Suspension von 1,48 g (10,0 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{BNHLi}$  in 40 ml Pentan wurde unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1,75 g (8,8 mmol) 9-Chlor-borafluoren in 30 ml Pentan getropft. Nach mehrtägigem Rühren bei RT wurde Unlösliches abgefrittet und portionsweise mit insgesamt 200 ml Pentan gewaschen.

Das Filtrat wurde stark eingeengt. Bei Trockeneiskühlung traten Kristalle auf, die bei RT jedoch sofort zu Öl zerflossen. Es wurde mehrfach vergeblich versucht, das Produkt aus Pentan umzukristallisieren.

Erst nach mehrmonatiger Lagerung der Pentanlösung bei  $-18^\circ\text{C}$  gelang es, stabile schwach gelbe Kristalle zu erhalten.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}$  (302,06)

ber.: C 79,53 H 8,68 N 4,64

gef.: C 79,05 H 6,47 N 4,17

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8c (S.135)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10c (S.146)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9c (S.135)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11c (S.147)

IR-spektroskopische Daten:

3310 (m) (NH-Valenzschw.); 3040 (m) (CH-Valenzschw.); 2960 (m), 2920 (m) und 2850 (CH-Valenzschw.); 1600 (s) und 1590 (m) (C=C Valenzschw.); 1555 (s) (NH-Deform.); 1480 (s), 1445 (s), 1430 (s) und 1420 (s) (CH-Deform.); 735 (s) und 730 (s) (CH-Deform. von Bfl)

Massenspektrum:

355 (3)  $\text{Bf1N(Me)Bf1}$ ; 340 (5)  $\text{Bf1NBf1}$ ; 246 (3)  $\text{M-}^t\text{Bu}$ ;  
179 (100)  $\text{Bf1NH}_2$

Versuch C.11:

Darstellung von (Di-tert-butylboryl)(diethylboryl)methyl-  
amin

Zu einer Suspension von 0,80 g (5,0 mmol)  $^t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$  in 40 ml Pentan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren langsam eine Lösung von 0,52 g (5,0 mmol)  $\text{Et}_2\text{BCl}$  in 15 ml Pentan zuge-  
tropft. Nach 24 Std. Rühren bei RT wurde vom Unlöslichen  
abgefrittet, und das Lsm. bei 80 Torr entfernt.

Es blieb ein schwach gelbes Öl zurück.

Ausbeute: 0,93 g (4,2 mmol; 83 %)

$\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{N}$  (223,02)

ber.: C 70,01 H 14,01 N 6,28

gef.: C 71,12 H 13,56 N 5,68

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8d (S.136)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10d (S.147)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9d (S.135)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11d (S.148)

IR-spektroskopische Daten:

2950 (s), und 2860 (s) (CH-Valenzschw.); 1480 (s), 1460  
(m) und 1430 (m) (CH-Deform.)

Massenspektrum:

Tabelle C.12b (S.156)

Versuch C.12:

Darstellung von (Di-tert-butylboryl)(diisopropylboryl)-  
methyamin

Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde eine Suspension von 1,00 g (6,2 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{BOMe}$  in 10 ml Pentan zugetropft. Nach einem Tag Rühren bei RT waren laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum noch überwiegend Ausgangsstoffe in der Reaktionsmischung. Weiteres Rühren bei RT führte nur sehr langsam zu neuen Produkten. Deshalb wurde nach einer Woche insgesamt 1,5 Std. unter Rückfluß erhitzt, bis sich  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch keine weitere Reaktion mehr zeigte.

Nachdem Unlösliches abgefrittet worden war, wurde das Lsm. und alles Flüchtige (überwiegend  $i\text{Pr}_2\text{BNMeH}$ ,  $\delta^{11}\text{B} = 47,4 \text{ ppm}$ ) im ÖV entfernt. Es blieb ein nahezu farbloses Öl zurück.

Ausbeute: 0,78 g (3,1 mmol; 50 %)

$\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{B}_2$  (251,07)

ber.: C 71,76 H 14,05 N 5,58

gef.: C 68,15 H 12,94 N 6,72

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8d (S.136)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10d (S.147)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9d (S.135)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11d (S.148)

IR-spektroskopische Daten:

2940 (s), 2890 (s) und 2860 (s) (CH-Valenzschw.);

1480 (s) und 1460 (s) (CH-Deform.)

Massenspektrum:

Tabelle C.13 (S.158)

Versuch C.13:

(Di-tert-butylboryl)diphenylborylmethylamin

Eine Suspension von 0,85 g (5.3 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$  in 30 ml Hexan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 1,06 g (5,3 mmol)  $\text{Ph}_2\text{BCl}$  in 15 ml Hexan zuge- tropft. Nachdem eine Nacht bei RT gerührt worden war, wurde der gebildete Feststoff abgefrittet und mit Pentan gewa- schen (0,4 g, 178 % "LiCl"). Vom Filtrat wurde das Lsm. und alles Flüchtige abgezogen (RT/ÖV), bis ein margarineartiger Stoff zurückblieb.

( 1,27 g, 4,0 mmol, 74 % )

Es gelang nicht, nach erneutem Lösen der Substanz, Kristalle zu erhalten (Toluol, Pentan und Methylenchlorid); angefallene Kristalle waren mit dem ursprünglichen Produkt nicht identisch ( $\delta^{11}\text{B} = 1,9 \text{ ppm}$ ).

Das Rohprodukt war zu 30 % mit einer unbekannten Verbindung ( $\delta^{11}\text{B} = 1,6 \text{ ppm}$  ;  $h_{1/2} = 950 \text{ Hz}$ ) verunreinigt. Im flüchtigen Anteil lagen mehrere borhaltige Verbindungen vor ( $\delta^{11}\text{B} = 78,0$  [2] 53,1 [0,1] und 47,0 [1]).

Dieser Versuch wurde in entsprechender Weise auch mit  $\text{Ph}_2\text{BBr}$  durchgeföhrt. Um einen Einblick in die unterschiedliche Produktverteilung zu geben, seien die jeweiligen  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Reaktionslösung angegeben:

|                           |      |      |      |      |      |      |           |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| $\text{Ph}_2\text{BCl}$ : | 77,9 | 74,9 | 68,1 | 53,6 |      | 42,7 | 37,6      |
| $\text{Ph}_2\text{BBr}$ : | 82,5 |      | 74,7 | 68,2 | 53,3 | 46,5 | 42,7 36,1 |
| $\text{Ph}_2\text{BBr}$ : | 83,0 |      | 75,1 | 68,4 | 55,3 | 47,1 | 43,6      |
|                           | *1   |      | *2   | *3   | *4   | *5   | *6 *7     |

\*1 ( $t\text{Bu}_3\text{B}$ ), \*2 ( $\text{R}_2\text{BCl}$ ), \*3 (DBA), \*4 ( $\text{R}_2\text{BOR}$ ), \*5 ( $t\text{Bu}_2\text{BNMeH}$ ), \*6 (DBA), \*7 (Borazin)

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8d (S.136)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10d (S.147)  
 $\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9d (S.135)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11d (S.148)

Versuch C.14:

Darstellung von 9-Borafluoren-9yl-(di-tert-butylboryl)-  
methyllamin

1,08 g (6,7 mmol  $\text{tBu}_2\text{BNMeLi}$ ) wurden in 20 ml Pentan suspendiert, und mit einem Isopropanol/Trockeneis-Bad unter Rühren auf ca  $-70^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es wurde eine intensiv gelbe Lösung von 1,18 g (5,9 mmol) 9-Chlor-9-borafluoren in 25 ml Pentan langsam zugetropft. Nach dem Auftauen wurde auf  $1/3$  des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Nach Abfritten von 0,6 g Unlöslichem ( $\text{LiCl}$  und überschüssiges  $\text{tBu}_2\text{BNMeLi}$ ) wurden Filtrat und Waschflüssigkeit vereint und auf  $-18^\circ\text{C}$  gekühlt.

Nach einigen Tagen waren 1,30 g (4,1 mmol ; 69 % d. Th.) farbloser Kristalle ausgefallen. Zur vollständigen Reinigung, und um für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, wurden sie nochmals in Pentan umkristallisiert. Man erhielt lange, farblose Nadeln.

Ausbeute: 1,30 g (4,1 mmol; 69 %)

Schmp.:  $119-120^\circ\text{C}$

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}$  (317,09)

ber.: C 79,55 H 9,22 N 4,42

gef.: C 77,57 H 9,38 N 4,35

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8d (S.136)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10d (S.147)  
 $\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9d (S.135)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11d (S.148)

IR-spektroskopische Daten:

3040 (m) (CH-Valenzschw. von Bfl; 2980 (s), 2960 (s), 2930 (s) und 2860 (s) (CH-Valenzschw.); 1600 (s), 1590 (m) und 1565 (w) (C=C Valenzschw.); 1505 (s), 1485 (s), 1475 (s), 1445 (m) und 1435 (s) (CH-Deform.); 765 (m) und 735 (s) (CH-Deform. von Bfl)

Massenspektrum:

Tabelle C.14 (S.163) und Abb. C.9

Versuch C.15:

Darstellung von (9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl)(di-tert-butylboryl)methylamin

0,87 g (5,4 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{BNMeLi}$  wurden in 25 ml Pentan suspendiert und bei 0 °C vorgelegt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 0,82 g (5,4 mmol) 9-MeO-9-BBN in 10 ml Pentan zugetropft. Nach 24 Std. Rühren bei RT wurde der Niederschlag (LiOMe) abgefrittet, und alles Flüchtige vom Filtrat im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand erwies sich als reines Diborylamin.

Ausbeute: 1,43 g (5,2 mmol; 96 %)

$\text{C}_{13}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{N}$  (275,10)

ber.: C 74,22 H 12,82 N 5,09

gef.: C 73,64 H 11,66 N 4,92

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8d (S.136)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10d (S.147)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9d (S.135)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11d (S.148)

IR-spektroskopische Daten:

2970 (m), 2910 (s), 2890 (s) und 2830 (m) (CH-Valenzschw.); 1470 (s), 1440 (m), 1400 (s) und 1385 (m) (CH-Deform.)

Massenspektrum:

218 (M-<sup>t</sup>Bu)

Versuch C.16:

Darstellung von (Diethylboryl)(diisopropylboryl)ethylamin

Ein Drittel der Suspension von <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>BNEtLi in Pentan aus Versuch B.2 (6,9 mmol Li-Verbindung in 25 ml Pentan) wurde auf -78 °C gekühlt, und unter Rühren eine Lösung von 0,72 g (6,9 mmol) Et<sub>2</sub>BCl in 10 ml Pentan zugetropft. Nach dem Auftauen wurde 14 Std. bei RT gerührt. Der Niederschlag wurde abgefrittet und mit Pentan gewaschen. Von den vereinigten Filtraten wurde das Lsm. und alles Leichtflüchtige im Vakuum entfernt (bis RT/ÖV), zurück blieb ein schwach gelbes Öl .

Ausbeute: 1,06 g (5,1 mmol; 74 %)

C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>B<sub>2</sub>N (208,99)

ber.: C 68,97 H 13,99 N 6,70

gef.: C 67,50 H 11,47 N 6,24

NMR-spektroskopische Daten:

δ<sup>11</sup>B: Tabelle C.8e (S.137)      δ<sup>13</sup>C: Tabelle C.10e (S.149)

δ<sup>14</sup>N: Tabelle C.9e (S.138)      δ<sup>1</sup>H: Tabelle C.11e (S.149)

IR-spektroskopische Daten:

2950 (s), 2930 (s) und 2860 (s) (CH-Valenzschw.); 1460 (s) (CH-Deform.)

Massenspektrum:

Tabelle C.12a (S.155)

Versuch C.17:

Darstellung von (Diethylboryl)(diisopropylboryl)isopropylamin

0,50 g (3,1 mmol)  $^i\text{Pr}_2\text{BN}^i\text{PrLi}$  wurden in 20 ml Pentan gelöst und  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren mit einer Lösung von 0,32 g (3,1 mmol)  $\text{Et}_2\text{BCl}$  in 20 ml Pentan umgesetzt. Nach dem Auftauen wurde noch 16 Std. bei RT gerührt. Der Niederschlag ( $\text{LiCl}$ ) wurde abgefrittet und mit Pentan gewaschen. Von den vereinigten Filtraten wurde das Lsm. und alles Flüchtige im Vakuum abgezogen, bis ein farbloses Öl zurückblieb.

Ausbeute: 0,65 g (2,9 mmol; 94 %)

$\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{N}$  (223,02)

ber.: C 70,01 H 14,01 N 6,28

gef.: C 68,78 H 13,33 N 5,65

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8e (S.137)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10e (S.149)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9e (S.138)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11e (S.149)

IR-spektroskopische Daten:

2950 (s) und 2860 (s) (CH-Valenzschw.); 1485 (m) und 1460 (s) (CH-Deform.)

Massenspektrum:

Tabelle C.12a (S.155)

Versuch C.18:

(Diethylboryl)(diisopropylboryl)phenylamin

1/3 der Reaktionslösung des in Versuch B.5 dargestellten  $i\text{Pr}_2\text{BNPhLi}$  (8,3 mmol) wurde auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 0,87 g (8,3 mmol)  $\text{Et}_2\text{BCl}$  in 20 ml Pentan zugetropft. Anschließend wurde noch 2 Tage bei RT gerührt.

Der Niederschlag wurde abgefrittet und mit Pentan gespült. Von den vereinigten Filtraten wurde alles Leichtflüchtige abgezogen, bis ein hellgelber, zäher Rückstand übrig blieb. Eine schonende Destillation (  $60\text{ }^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur/ ÖV) war nicht möglich.

NMR-spektroskopisch ca 70 % Ausbeute; die Substanz war mit  $i\text{Pr}_2\text{BNPhH}$  ( $\delta^{11}\text{B} = 49,1\text{ ppm}$ ) verunreinigt (auch  $^{13}\text{C}$  und  $^{14}\text{N}$ -NMR-spektroskopisch überprüft).

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ : Tabelle C.8e (S.137)       $\delta^{13}\text{C}$ : Tabelle C.10e (S.149)

$\delta^{14}\text{N}$ : Tabelle C.9e (S.138)       $\delta^1\text{H}$ : Tabelle C.11e (S.149)

Versuch C.19:

Darstellung von (Diethylboryl)(di-tert-butylboryl)ethylamin

Zu einer Suspension von  $t\text{Bu}_2\text{BNEtLi}$  (7,8 mmol) in Pentan (siehe Versuch B.6) wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren langsam eine Lösung von 0,82 g  $\text{Et}_2\text{BCl}$  in 15 ml Pentan zugetropft. Nach dem Auftauen wurde über Nacht bei RT gerührt.

Der Niederschlag wurde abgefrittet und sorgfältig mit Pentan gespült. Von den vereinigten Filtraten wurde das Lsm.

und alles Flüchtige im ÖV abgezogen, bis ein blaßgelbes Öl zurückblieb.

Ausbeute: 1,13 g (4,8 mmol; 61 %)

$C_{14}H_{33}B_2N$  (237,04)

ber.: C 70,94 H 14,03 N 5,91

gef.: C 72,60 H 14,45 N 5,96

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}B$ : Tabelle C.8f (S.138)       $\delta^{13}C$ : Tabelle C.10f (S.148)

$\delta^{14}N$ : Tabelle C.9f (S.138)       $\delta^1H$ : Tabelle C.11f (S.150)

IR-spektroskopische Daten:

2960 (s), 2930 (s) und 2860 (s) (CH-Valenzschw.); 1475 (s)  
und 1460 (s) (CH-Deform.)

Massenspektrum:

Tabelle C.12b (S.156)

Versuch C.20:

Umsetzung der Reaktionslösung aus Versuch C.7 (Metallierung von  $tBu_2BN^iPrH$ ) mit  $Et_2BCl$

Die Hälfte der Reaktionslösung (8,3 mmol  $tBu_2BN^iPrH$  und  $tBuLi$ ) aus Versuch C.7 wurde bei  $-78^\circ C$  vorgelegt. Dazu wurde unter Rühren eine Lösung von 0,87 g (8,3 mmol)  $Et_2BCl$  in 10 ml Hexan getropft. Nach dem Auftauen wurde noch 24 Std. bei RT gerührt. Die  $^{11}B$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ergab folgende Signale:

$\delta^{11}B$  (Hexan) = 87,2 (110) und 85,6 ges. [1] ( $R^1R^2R^3B$ )  
45,3 (80) [1] ( $tBu_2BN^iPrH$ )

Der Niederschlag (0,30 g ; 7,1 mmol; 85 % "LiCl" 85 %), der sich flammenspektroskopisch Li-haltig erwies, wurde abgetrennt und mit Pentan gewaschen.

Von den vereinigten Filtraten wurde das Lsm. und alles Flüchtige im ÖV abgezogen. Die etwas schwerer flüchtigen Verbindungen (< 100 Torr/RT) wurden in einer Kühlfalle aufgefangen und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  (Reakt.) = 85,5 (165 Hz) [6]; 45,0 (115 Hz) [6] ( $^t\text{Bu}_2\text{BNH}^i\text{PrH}$ )

Das zurückgebliebene, schwach gelbe Öl wurde  $^{11}\text{B}$ -,  $^1\text{H}$ -, und  $^{14}\text{N}$ -NMR-spektroskopisch als  $^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$  identifiziert

Ausbeute: 1,22 g (6,7 mmol ; 80 %)

NMR-spektroskopische Daten (von  $^t\text{Bu}_2\text{BN}^i\text{PrH}$ ):

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 45,0 ppm (115 Hz)

$\delta^{14}\text{N}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = -251 ppm (285 Hz)

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 3,74 (m) (NH);

1,15 und 1,01 ( $^t\text{Bu}$ )

0,91 (d;  $J=6,1$  Hz) ( $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ )

Versuch C.21:

Umsetzung von N-Lithio(9-borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl)amin mit 9-Chlor-9-borafluoren

Eine Suspension von 0,93 g (6,5 mmol) LiHN-9-BBN in 25 ml Benzol wurde bei RT vorgelegt, und eine tiefgelbe Lösung von 1,29 g (6,5 mmol) 9-Chlor-9-borafluoren in 25 ml Benzol zugetropft. Es fand keine Farbänderung statt.

An Hand des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums wurde festgestellt, daß die Ausgangsstoffe noch unverändert vorlagen.

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) = 61,2 (290 Hz) und 49,2 (breit) ppm [11] : [11]

Deshalb wurde 2 Std. unter Rückfluß erhitzt.

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) = 61,5 (290 Hz) und -0,9 (250 Hz) ppm [1] : [1]

Nach Zugabe von 20 ml Ether wurde einen Tag unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe etwas aufhellte.

$\delta^{11}\text{B}$  (Reakt.) = 0,6 ; -1,7 und -3,8 ppm

Der Niederschlag wurde abgetrennt. Vom Filtrat wurde Lsm. und alles Flüchtige im Vakuum entfernt, bis ein hellgelber Feststoff zurückblieb (1,98 g).

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 56,2 ; 3,7 ; -1,8 und -3,8 ppm

Durch Umkristallisieren aus Benzol konnte ein weißer Feststoff mit folgenden Daten erhalten werden:

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = -1,6 ppm

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 1,86 (C2,C3) 1,45 (C1) ppm  
1,26 und 0,27 ppm (wenig)

Versuch C.22:

Umsetzung von N-Lithio(9-borabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl)-methylamin mit 9-Chlor-9-borafluoren

Zu einer Suspension von 1,09 g (6,9 mmol) LiMeN-9-BBN in 25 ml Hexan tropfte man bei -78 °C unter Rühren eine Lösung von 1,20 g (6,0 mmol) 9-Chlor-9-borafluoren in 25 ml Hexan langsam zu. Nach dem Auftauen wurde eine Nacht bei RT gerührt, bis die Lösung nur noch eine schwach gelb fluoreszierende Farbe zeigte (wegen zu geringer Konzentration war es nicht möglich, aus dieser Lösung ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum aufzunehmen).

Das Unlösliche wurde abgefrittet, mit Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet (0,96 g, 22,6 mmol, 330 % "LiCl").

$\delta^{11}\text{B}$  (d-Toluol) = 48,5 ppm (175 Hz)

Vom Filtrat wurde das Lsm. und alles Flüchtige im Vakuum abgezogen, bis ein hellgelber Brei zurückblieb (1,62 g). Dieser war in unpolaren Lsm. schwer löslich.

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 87,4 ( $\text{R}_3\text{B}$ ) ; 63,4 ( $\text{BfICl}/\text{BNMeB}$ ) ; 50,9 und 6,3 ppm  
 $\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 7,61 - 6,97 (m) ( $\text{BfI}$ ) ; 3,16 ( $\text{NMe}$ ) ; 1,82 ( $\text{C}^1/\text{C}^2$ ) (20);  
 1,40 ( $\text{C}^3$ ) (8) ; 1,22 ; 1,10 ; 0,88 ; 0,85 ; 0,79 ; 0,76 ;  
 0,34  
 $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 153,5 134,2 132,7 127,7 und 119,9 ( $\text{BfI}$ )  
 34,0 und 33,8 ( $\text{C}^2$ ) 23,6 und 23,4 ( $\text{C}^3$ ) ;  
 36,2 31,9 30,1 27,8 23,0 14,3 in jeweils geringer  
 Menge

#### Versuch C.23:

#### Darstellung von Bis(9-borfluoren-9-yl)amin

3,45 g (17,4 mmol) 9-Chlor-9-borfluoren wurden in 100 ml Toluol gelöst, und zum Sieden erhitzt. Unter Rühren wurde langsam eine Lösung von 1,40 g (8,7 mmol)  $\text{H}(\text{NSiMe}_3)_2$  zuge-  
 tropft. Anschließend wurde mehrere Tage unter Rückfluß er-  
 hitzt.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ( $\delta^{11}\text{B}$  (Toluol))  
 wies Signale bei 63,5 (360 Hz) und 44,6 (465 Hz) ppm im Verhältnis [1] :  
 [1] auf.

Leichtflüchtiges und Lsm. wurden im Vakuum weitgehend ab-  
 destilliert (500 Torr / 70 °C) bis ein orangegelber Fest-  
 stoff ausfiel. Nach Zugabe von 40 ml Pentan bildete sich  
 ein hellgelbes Pulver. Es wurde abgefrittet, dreimal mit je  
 10 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.42 g (4,2 mmol; 48%)

Schmp.: 155-159 °C

$C_{24}H_{17}B_2N$  (341,03)

ber.: C 84,53 H 5,02 N 4,11

gef.: C 83,98 H 5,61 N 4,15

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle C.3 (S. 118)

IR-spektroskopische Daten: Tabelle C.5 (S. 120)

Massenspektrum: Tabelle C.4a (S. 119)

Versuch C.24:

Darstellung von Bis(9-Borafluoren-9-yl)methylamin

Eine Lösung von 3,94 g (19,8 mmol) 9-Chlor-9-borafluoren in 80 ml Toluol wurde unter ständigem Erhitzen (Badtemperatur 110 °C) vorgelegt. Unter Rühren wurden langsam 1,74 g (9,9 mmol)  $MeN(SiMe_3)_2$ , gelöst in 20 ml Toluol, zugetropft. Nach 24 Std. Erhitzen unter Rückfluß bei kontinuierlicher Entnahme von  $Me_3SiCl$  zeigte die Reaktionslösung folgende Signale:

$\delta^{11}B$  (Toluol) = 62,2 (250 Hz) und 45,4 (350 Hz) [1] : [1]

$\delta^1H$  (Toluol) = 0,49 [1] 0,40 [5] und 0,31 [1]

für den Bereich 0 bis 2,3 ppm

Längeres Erhitzen zeigte NMR-spektroskopisch keine Änderung.

Unter leichtem Vakuum und Erhitzen (600 Torr / 70-110 °C) wurde restliches  $Me_3SiCl$  ( $\delta^1H$  = 0,40 ppm) und die überwiegende Menge an Toluol abgezogen.

Bei Zugabe von ca 50 ml Hexan fiel aus der ursprünglich hellorangen Lösung ein gelber, amorpher Feststoff aus; während die flüssige Phase nun dunkelorange war.

Die Hexan/Toluol-Phase wurde NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  (Reakt.) = 58,8 (240 Hz) und 46,5 (350 Hz) [1] : [1]

Der gelbe Feststoff wurde abgefrittet, zwei mal mit je 10 ml Hexan gewaschen, und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1,94 g (5,5 mmol; 55%)

Schmp.: 145-150 °C

Die vereinigten Filtrate wurde stufenweise eingeengt, wobei kräftig rote Kristalle von relativ schlechter Löslichkeit ausfielen.

Analyse des gelb gefärbten Feststoffs:

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{B}_2\text{N}$  (355,05)

ber.: C 84,57 H 5,39 N 3,94

gef.: C 83,29 H 5,96 N 4,13

NMR-spektroskopische Daten: Tabelle C.3 (S. 118)

IR-spektroskopische Daten: Tabelle C.5 (S. 120)

Massenspektrum: Tabelle C.4b (S. 119)

## VERSUCHE ZU KAPITEL D

### Versuch D.1:

Umsetzung von tert-Butyl(chloro)(tert-butyltrimethylsilylamino)boran mit tert-Butyllithium

Eine Lösung von 13,03 g (57,6 mmol)  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBCl}_2$  in 50 ml Hexan wurde auf 10 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 36,7 ml (57,6 mmol) einer 1,57 m Lösung von  $t\text{BuLi}$  in Pentan zugetropft.

Nach einem Tag Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B} = 57,5$  [3]  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB}(\text{Cl})t\text{Bu}$  51,6 (d;  $J = 118$  Hz) [4]  
 $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB}(\text{H})t\text{Bu}$  und 37,6 ppm [3]  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBCl}_2$

Der ausgefallene Niederschlag wurde abgefrittet und sorgfältig mit Hexan gespült (2,57 g = 105 % LiCl). Vom Filtrat wurde das Lsm. im Vakuum abgezogen, und der Rückstand über eine 10 cm lange Vigreuxkolonne destilliert:

a) 49 °C / 1 Torr : 6,43 g farbloses Öl

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 51,0 [10] und 36,9 ppm [7,5]

b) 39-40 °C / ÖV : 4,10 g farbloses Öl

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 56,6 [10] 51,0 [3] 37,0 [1]

Fraktion b) wurde nochmals über eine 15 cm lange Vigreuxkolonne destilliert:

b1) 35-41 °C / 0,5 Torr : 1,05 g farbloses Öl

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 56,0 [2] 50,6 [7] 36,1 [2]

b2) 44-45 °C/ÖV: 2,13 g = 8,6 mmol = 15%  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NB}(\text{Cl})t\text{Bu}$

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 56,0 ppm (180 Hz)

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 1,44 ( $t\text{BuN}$ ); 1,09 ( $t\text{BuB}$ ); 0,31 ppm ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )

# Versuch D.2:

## Umsetzung von tert-Butyl-trimethylsilyl-N-lithioamin mit Bortrifluorid-Ether

29 ml (228 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  wurden in 60 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden 100 mmol frisch hergestelltes  $\text{tBu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NLi}$ , gelöst in 120 ml Hexan, langsam zugetropft.

Nach einem Tag Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  (Hexan) = 27,6 [1]  $[\text{tBu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]_2\text{BF}$  18,9 [3]  $\text{tBu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBF}_2$   
1,1 [8]  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Das überschüssige  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  konnte durch Zugabe von insgesamt 7 g LiF und 5 Tagen Rühren bei RT als  $\text{LiBF}_4$  gefällt werden. Nach dem Abfiltrieren des Feststoffes wurde vom Filtrat das Lsm. im Vakuum abgezogen, und der Rückstand über eine 15 cm lange Vigreuxkolonne destilliert:

a)  $38^\circ\text{C} / 10 \text{ Torr}$  : 2,06 g = 10,4 mmol = 10,4 %

$\text{tBu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBF}_2$

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 18,5 ppm

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 1,37 (t; J = 1,0 Hz) ( $\text{tBu}$ )

0,29 (t; J = 1,7 Hz) ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )

b) bis  $35^\circ\text{C} / \text{ÖV}$  : 0,72 g Zwischenlauf

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 23,4 [1] 20,2 [3] und 18,3 ppm [0,7]

c)  $48\text{--}52^\circ\text{C} / \text{ÖV}$  : 6,87 g = 21,6 mmol = 43 %

$[\text{tBu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]_2\text{BF}$

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 27,4 ppm

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 1,37 (d; J = 1,0 Hz) ( $\text{tBu}$ )

0,32 ppm ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )

Der Versuch wurde in entsprechender Weise auch mit Ether als Lsm., sowie auch bei  $-10^{\circ}\text{C}$  und RT durchgeführt. Die Ergebnisse waren annähernd gleich.

Weitere NMR-spektroskopische Daten: Tabelle D.1, Seite 167

#### Versuch D.3a:

Umsetzung von tert-Butyl-trimethylsilyl-N-lithioamin mit Bortrifluorid

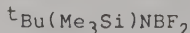
Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurden 120 ml Hexan vorgelegt, durch das bei ständigem Rühren gasförmiges  $\text{BF}_3$  geleitet wurde. Dazu wurde langsam eine Lösung aus frisch hergestelltem  $^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NLi}$  (aus 14,51 g = 100 mmol  $^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}$  in 100 ml Hexan und 62 ml (100 mmol) einer 1,57 m Lösung von  $^t\text{BuLi}$  in Pentan bei  $0^{\circ}\text{C}$  hergestellt) zugetropft. Nach kurzer Zeit begann sich ein Niederschlag ( $\text{LiBF}_4$ ) zu bilden. Dabei wurden ca 10 % der Lösung von  $^t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NLi}$  versehentlich sehr rasch zugetropft.

Die Reaktionslösung wurde nach einem Tag Rühren bei RT  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B} = 28,2$  [3] und  $17,9$  ppm [7]

Der Niederschlag wurde abgefrittet und sorgfältig mit Hexan gewaschen (10,36 g = 110 %  $\text{LiCl}$ ). Von den vereinigten Filtraten wurde das Lsm. abgezogen, und der Rückstand über eine 15 cm lange Vigreuxkolonne destilliert:

Sdp.:  $38^{\circ}\text{C}$  / 12 Torr ; 8,72 g = 45,2 mmol = 45 %



$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 18,5 ppm

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 1,37 (t; J = 1,0 Hz) ( $^t\text{Bu}$ )

0,29 (t; J = 1,7 Hz) ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )

### Versuch D.3b:

Dieser Versuch wurde analog Versuch D.3a aber mit Toluol an Stelle von Hexan durchgeführt. Dabei wurde keinerlei Nebenprodukt gebildet; jedoch konnte auch durch sehr aufwendiges Destillieren das Lsm. nicht vollständig entfernt werden. Die Ausbeute betrug (NMR-spektroskopisch neben Toluol bestimmt) ca 45 %.

### Versuch D.4a:

Umsetzung von (tert-Butyl-trimethylsilylamino)difluoroboran mit tert-Butyllithium

Eine Lösung von 8,20 g (42,5 mmol)  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBF}_2$  in 50 ml Pentan wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden langsam 27 ml (42,5 mmol) einer 1,57 m Lösung von  $t\text{BuLi}$  in Pentan zugetropft. Nach einer Nacht Rühren bei RT war ein farblosser Niederschlag ausgefallen. Er wurde abgefrittet und sorgfältig mit Pentan gewaschen (3,03 g = 275 % LiCl, da Produkt sehr schwer abtrennbar).

Das Lsm. wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand über eine 15 cm lange Vigreuxkolonne im ÖV destilliert. Das Produkt ging bei  $26^\circ\text{C}$  als farbloses Öl über.

Ausbeute: 7,23 g (31,3 mmol; 74 %)

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 41,7 ppm (d;  $J = 85$  Hz)

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 1,27 (t;  $J = 1,0$  Hz) ( $t\text{BuN}$ )

1,06 (t;  $J = 1,0$  Hz) ( $t\text{BuB}$ ) und

0,22 ppm ( $\text{Me}_3\text{Si}$ )

#### Versuch D.4b:

Dieser Versuch wurde in Analogie zu Versuch D.4a mit an Toluol verunreinigtem  $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NBF}_2$  durchgeführt. Die Reaktion verlief zwar nebenproduktfrei; jedoch fällt das LiF erst in der Kälte aus, und ist deshalb schwierig abzutrennen.

Die Ausbeute betrug 59 % d.Th.

#### Versuch D.5:

##### Umsetzung von Bortrifluorid mit tert-Butyllithium

100 ml Pentan wurden mit einem Isopropanol/Trockeneis-Bad auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter ständigem Rühren wurde gasförmiges  $\text{BF}_3$  durchgeleitet. 50 ml (78,5 mmol) einer 1,57 m Lösung von  $t\text{BuLi}$  in Pentan wurde langsam zugetropft. Es begann sofort ein Niederschlag auszufallen. Nachdem die Reaktionsmischung langsam auf RT gekommen war, wurde sie  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch untersucht:  $\delta^{11}\text{B} = 82,8\text{ ppm}$ .

Der Feststoff wurde abgefrittet und mit Pentan gespült. Von den vereinigten Filtraten wurde das Lsm. im Vakuum abgezogen, und der Rückstand destilliert. Das Produkt ging bei  $32\text{ }^\circ\text{C}$  / 0,5 Torr als farbloses Öl über.

Ausbeute: 4,5 g (24,7 mmol; 31,5 %  $t\text{Bu}_3\text{B}$ )

NMR-spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 82,4 ppm (120 Hz)

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 1,15 ppm

Versuch D.6:

Umsetzung von tert-Butyl-N-lithioamin mit Bortrifluorid

100 ml Pentan wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  vorgelegt, während bei ständigem Rühren gasförmiges  $\text{BF}_3$  durchgeleitet wurde. Dazu wurde eine frisch hergestellte Lösung von  $^t\text{BuNHLi}$  in Pentan zugetropft (aus 7,31 g = 100 mmol  $^t\text{BuNH}_2$  und 61,7 ml (100 mmol) einer 1,57 m Lösung von  $^t\text{BuLi}$  in Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  hergestellt). Dabei fiel sofort ein Niederschlag aus.

Nachdem eine Nacht bei RT gerührt worden war, wurde die Reaktionslösung  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B}$  (Pentan) = 30,9 bis 27,1 ppm mehrere nicht aufgelöste Signale;  
22,0 und 19,5 ppm

Der Niederschlag wurde abgefrittet und gespült. Vom Filtrat wurde das Lsm. im Vakuum abgezogen, der Rückstand wurde über eine 15 cm lange Vigreuxkolonne destilliert:

a)  $37^{\circ}\text{C}$  / 450 Torr  $43^{\circ}\text{C}$  / 390 Torr : 2,03 g

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 1,53 1,45 0,96 0,92 und 0,90 ppm  
die Fraktion enthielt kein Bor!

b)  $4345^{\circ}\text{C}$  / 390 Torr : 4,81 g

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 1,46 1,40 1,23 0,88 (t;  $J = 1,0$ )  
0,82 ppm

die Fraktion enthielt kein Bor!

c)  $45^{\circ}\text{C}$  / 300 Torr : 0,43 g

$\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 1,40 1,23 0,88 und 0,82 ppm

d) bis  $26^{\circ}\text{C}$  / 100 Torr : 1,43 g

# L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) E. Wiberg, Naturwissenschaften 35, 182 (1948)
- 2) P. Paetzold, A. Richter, Th. Thijssen und S. Württemberg, Chem. Ber. 112, 3811-3827 (1979)
- 3) H. Prigge, Dissertation, Univ. München 1983  
U. Höbel, H. Nöth und H. Prigge, Chem. Ber. 119, 325-337 (1986)  
H. Nöth und H. Prigge, Chem. Ber. 119, 338-348 (1986)  
H. Nöth, H. Prigge und A.-R. Rotsch, Chem. Ber. 119, 1361-1373 (1986)
- 4) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. 12 (1968) 23-36
- 5) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem., 16 (1969) 357-369
- 6) H. Nöth, Chem. Ber. 104, 558-576 (1971)
- 7) W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 105, 2883-2897 (1972)
- 8) N.M.D. Brown, F. Davidson and J.W. Wilson, J. Organometal. Chem., 192 (1980) 133-138
- 9) C. Brown, R.H. Cragg, T.J. Miller and D. O'N Smith, J. Organometal. Chem., 217 (1981) 139-149
- 10) H. Prigge, Diplomarbeit, Univ. München 1980
- 11) Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band 13/3, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984
- 12) R. Köster und M.A. Graßberger, Liebigs Ann. Chem. 719, 169 (1968)
- 13) E. Krause und P. Nobbe, Chem. Ber. 64, 2118 (1931)

- 14) Becker und Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **270**, 273 (1952)
- 15) K. Niedenzu und J.W. Dawson, Boron-Nitrogen-Copounds, Springer Verlag, Berlin, New York (1965)
- 16) C. Brown, R.H. Cragg, T.J. Miller and D. O'N. Smith, J. Organometal. Chem., **244** (1982) 209-215
- 17) D. Imbery, A. Jaeschke und H. Friebolin, Organic Magnetic Resonance, Vol 2, pp 271 to 281
- 18) G.M. Wyman, K. Niedenzu und J.W. Dawson, J. Chem. Soc. 1962, 4068
- 19) A. Meller, Organomet. Chem. Rev. **2**, 1 (1967)
- 20) H.J. Becker und H.T. Baechle, Chem. Ber. **98**, 2159 (1965)
- 21) H. Nöth und B. Wrackmeyer, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds", Vol 14 der Reihe "NMR, Principles in Progress", Herausgeber: P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Heidelberg, 1978
- 22) H. Fußstetter, Dissertation, Univ. München 1977  
H. Fußstetter, H. Kroll und H.Nöth, Chem. Ber. **110**, 3829-3841 (1977)  
H. Fußstetter und H.Nöth, Chem. Ber. **111**, 3596-3607 (1978)
- 23) Annual Report on NMR-Spectroscopy; Volume 11B Nitrogen NMR Spectroscopy; M. Witanowsky, L. Stefaniak and G.A. Webb; Academic Press, 1981
- 24) <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie; H.O. Kalinowski, St. Berger und S. Braun; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984
- 25) M.E. Glogowski, P.J. Grisdale, J.L.R. Williams and T.H. Regan, J. Organometal. Chem., **54** (1973) 51-60

- 25) Lösungsmittleinflüsse an Verbindungen des Typs  $\text{Me}_2\text{BNX}_2$ ,  $(\text{Me}_2\text{B})_2\text{X}$  und  $(\text{Me}_2\text{B})_3\text{N}$  mit  $\text{X} = {}^t\text{Bu}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$  untersuchte M. Kämper, Dissertation, Univ. München 1968
- 26) B.R. Cragg und K.Niedenzu, J. Organometal. Chem., 117 (1976) 1
- 27) N.M.D. Brown, F. Davidson and J.W. Wilson, J. Organometal. Chem. 210 (1981) 1
- 28) G.E. Coates and J.G. Livingstone, J. Chem. Soc. 1000 (1961)
- 29) Mikhalilov und Fedotov, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1959, 1482
- 30) Ch.K. Narula and H. Nöth, J. Organometal. Chem., 281 (1985) 131-134
- 31) H. Prigge, persönliche Mitteilung bzw. Fortgeschrittenen-Praktikum von B. Stöber, 1984
- 32) R. Köster und G. Seidel, Liebigs Ann. Chem. 1977, 1837-1846
- 33) Cotton/Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1974
- 34) G. Chandra und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. (A), 1968, 1940
- 35) L.J. Baye, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 2 (1972) 47
- 36) L.J. Baye, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem., 5 (1975) 95
- 37) C.T. Jekel-Vroegop und J.H. Teuben, J. Organometal. Chem., 286 (1985) 309-315
- 38) E.E. van Tamelen et al., Accounts Chem. Res, 3, 361 (1970)

- 39 E.E. van Tamelen et al., J. Amer. Chem. Soc. 92, 5251 (1970)
- 40) H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. 109, 884-895 (1976)
- 41) K. Jonas, H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. 110, 2783-2789 (1977)
- 42) P. Paetzold und C. von Plotho, Chem. Ber. 115, 2819-2825 (1982)
- 43) H.-U. Meier, P. Paetzold und E. Schröder, Chem. Ber. 117, 1954-1964 (1984)
- 44) P. Paetzold, A. Richter, Th. Thijssen und S. Württemberg, Chem. Ber. 112, 3811-3827 (1979)
- 45) P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. 117, 1089-1102 (1984)
- 46) D. Männig, H. Nöth, H. Prigge, A.-R. Rotsch, S. Gopinathan und J. Wilson, J. Organometal. Chem. 310 (1986) 1-20
- 46) D. Männig, H. Nöth, H. Prigge, A.-R. Rotsch, S. Gopinathan und J. Wilson, J. Organometal. Chem. 310 (1986) 1-20
- 47) E. Wiberg und A. Bolz, Ber. dtsch. chem. Ges. 73209 (1940)
- E. Wiberg und K. Hertwig, Z. Anorg. Allg. Chem. 257, 138 (1948)
- E. Wiberg, K. Hertwig und A. Bolz, Z. Anorg. Allg. Chem. 256, 177 (1948)

- 48) N.N. Greenwood und J.H. Morris, J. Chem. Soc. 1965, 6205  
J.H. Morris und P.G. Perkins, J. Chem. Soc. 1966, 576  
P.I. Paetzold und H. Maisch, Chem. Ber. 101, 2870 (1968)  
P.I. Paetzold und G. Stohr, Chem. Ber. 101, 2874 (1968)  
P.I. Paetzold, G. Stohr, H. Maisch und H. Lenz, Chem. Ber. 101, 2888 (1968)
- 49) S. Weber, Dissertation, Univ. München 1984  
H. Nöth und S. Weber, Angew. Chem. 96, 998 (1984)  
H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. 118, 2554 (1985)  
H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. 118, 2144 (1985)
- 50) P.A. Mc Cusker, E.C. Ashby und H.S. Makowsky, J. Am. Chem. Soc. 79, 5182 (1957)
- 51) R.H. Neilson und R.L. Wells, Synthesis in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 3 (3), 283-289 (1973)
- 52) P. Kölle, Dissertation, München, 1986
- 53) Bei-Li Li and R.H. Neilson, Inorg. Chem. 1986, 25, 361
- 54) Modifizierte Vorschrift nach R.C. Osthoff und S.W. Kantor, Inorganic Synthesis 5, 58 (1957)
- 55) Modifizierte Vorschrift nach W. Neugebauer, A.J. Kos und P. von Rague-Schleyer, J. Organometal. Chem. 228 (1982) 107
- \* ) Herrn Prof. Dr. Nöth sei für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse herzlich gedankt

## Lebenslauf

Persönliche Daten: Anne-Rose Rotsch  
geboren am 23. November 1957 in München

Anschrift: Johann-Strauß-Straße 17  
8013 Haar

Schulausbildung: September 1964 bis Juli 1968  
Grundschule in Haar bei München  
  
September 1968 bis Juni 1977  
St.-Anna-Gymnasium in München  
(mathem. naturw. Zweig)  
  
Abschluß Allgemeine Hochschulreife

Studium: November 1977  
Beginn des Chemiestudiums an der  
Ludwig-Maximilian-Universität München  
  
Juli 1980           Diplomvorprüfung  
November 1982   Diplomhauptprüfung  
  
Januar 1983 bis Oktober 1983  
Diplomarbeit im Arbeitskreis  
Prof. Dr. A. Weiß  
  
November 1983 bis Oktober 1986  
Anfertigung der Doktorarbeit im  
Arbeitskreis Prof. Dr. H. Nöth

Berufstätigkeit: November 1983 bis März 1987  
wissenschaftliche Mitarbeiterin am  
Institut für Anorganische Chemie der  
Universität München  
  
Seit Juli 1987 Chemikerin bei  
MAN Technologie









